

N° D'ORDRE :
48.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. T. NANTY.

Professeur aux Minimes, Lyon.

-
- 1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES ÉQUILIBRES ENTRE LE BICARBONATE
DE POTASSIUM ET LES SELS DE MAGNÉSIUM, NICKEL
ET COBALTE.
- 2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.
-

Soutenues le décembre 1911, devant la Commission d'Examen.

MM. BARBIER, *Président.*
LOCQUIN, } *Examineurs.*
THOVERT, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1911

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. T. NANTY,

Professeur aux Minimes, Lyon.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE QUELQUES ÉQUILIBRES ENTRE LE BICARBONATE
DE POTASSIUM ET LES SELS DE MAGNÉSIUM, NICKEL
ET COBALT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le décembre 1911, devant la Commission d'Examen

MM. BARBIER, *Président.*
LOCQUIN, }
THOVERT, } *Examineurs.*



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1911

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON.

Doyen	DEPÉRET, *, I. U., Correspondant de l'Institut.	
Assesseur...	LÉO VIGNON, *, I. U.	
Professeurs honoraires.	{ LAFON, *, I. U. { VESSIOT, I. U.	
	ANDRÉ, O. *, I. U., Correspondant de l'Institut et du Bureau des Longitudes	Astronomie approfondie.
	BARBIER, O. *, I. U.	Chimie générale.
	GOUY, *, I. U., Correspondant de l'Institut.	Physique.
	GÉRARD, *, I. U.	Botanique.
	DUBOIS, *, I. U.	Physiologie générale et comparée.
Professeurs.	DEPÉRET, *, I. U., Correspondant de l'Institut.	Géologie.
	KOEHLER, *, I. U.	Zoologie.
	OFFRET, I. U.	Minéralogie théorique et appliquée.
	LÉO VIGNON, *, I. U.	Chimie appliquée à l'industrie et à l'agriculture.
	FLAMME, I. U.	Mathématiques appliquées.
	LE VASSEUR, I. U.	Calcul différentiel et intégral.
	DULAC, I. U.	Mathématiques pures.
Professeurs adjoints.	VAUTIER, I. U.	Physique.
	RIGOLLOT, I. U.	Physique industrielle.
	COUTURIER, I. U.	Chimie appliquée.
	VANEY, I. U.	Zoologie.
Pr. adj. hon.	AUTONNE, *, I. U., Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées, à Châteauroux.	
	RICHE, I. U.	Géologie.
	COUVREUR, I. U.	Physiologie.
	RAY, I. U.	Botanique.
	THOVERT, A. U.	Physique.
	LOCQUIN, A. U.	Chimie générale.
Chargés de cours et Maîtres de conférences.	MERLIN, A. U.	Astronomie.
	MEUNIER, I. U.	Technologie des indust. chim.
	CONTE, I. U.	Zool. appliquée et Zootechnie.
	BEAUVÉRIE, I. U.	Botanique agricole.
	ROMAN, I. U.	Géologie agricole.
	CHIFFLOT, I. U.	Géographie botanique.
	WIERNBERGER, A. U.	Mathématiques.
	MAYET, I. U.	Anthropologie.
Secrétaire...	BAYLE, I. U.	

A

MONSIEUR BARBIER,

PROFESSEUR DE CHIMIE GÉNÉRALE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON,
OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR.

A

MONSIEUR SAMBUC,

PROFESSEUR AGRÉGÉ DE CHIMIE
A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON.

Hommage de respectueuse gratitude.

IN MEMORIAM

PATRIS

ET

AMICISSIMI B. B.

C'est un devoir et aussi un plaisir pour moi d'inscrire à la première page de ce travail les noms de ceux qui ont suivi et guidé mes recherches.

Je dois remercier M. le professeur Barbier d'avoir mis à mon service sa longue expérience, son sens profond de la Chimie et de ses méthodes. Que ce travail sorti de son laboratoire, où j'ai reçu un si bon accueil, où les journées furent à la fois laborieuses et agréables, soit un témoignage, ajouté à d'autres, de la fécondité de ses directions.

Je rappellerai simplement que M. Sambuc est un physicochimiste distingué et qu'il a suivi mes recherches dès leur début avec le plus affectueux intérêt, car je ne saurais exprimer tout ce que je dois aux conseils de ce guide sûr et éclairé.

Je dois à M. Locquin, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences, d'excellents avis sur la mise en œuvre de ce travail, et je le remercie des indications qu'il m'a prodiguées à ce sujet.

Je n'oublierai pas mon ancien professeur de Physique, M. Chassy, dont la perspicacité a souvent jeté la lumière sur une route encore incertaine.

Que ces Maîtres, qui sont aussi des amis pour moi, acceptent le sentiment de profonde reconnaissance qui m'a dicté ces lignes.

T. N.

PREMIÈRE THÈSE.

ÉTUDE DE QUELQUES ÉQUILIBRES

ENTRE LE

BICARBONATE DE POTASSIUM

ET LES

SELS DE MAGNÉSIUM, DE NICKEL ET COBALT.

INTRODUCTION.

Ce fut une véritable révolution en Chimie que la découverte, par M. Sainte-Claire Deville, de réactions pouvant marcher en deux sens opposés, sans qu'il soit nécessaire de modifier en rien la température et la pression du système. On savait depuis longtemps que l'oxygène et l'hydrogène, mis en présence à une température suffisamment élevée, se combinent en formant de l'eau. Mais ce qu'on ignorait avant Deville, c'est qu'à ces hautes températures, l'eau peut se dissocier en H et O, si bien que, dans des conditions identiques de température et de pression, on peut réaliser soit la combinaison de l'H et de l'O, à l'état d'eau, soit la décomposition de l'eau en ses éléments.

Ce type de réactions, dont le sens peut se renverser sans aucun changement apporté aux conditions de température et de pression, et dont l'expérience ne tarda pas à multiplier le nombre, établissait un lien entre certaines

transformations chimiques d'une part et certaines transformations physiques d'autre part.

En Physique, les changements d'état des corps nous fournissent des exemples de transformations matérielles dont le sens peut être renversé sans qu'il soit nécessaire de changer la température et la pression. Il suffit d'empêcher les retards, tels que la surfusion ou la surchauffe des liquides, et l'on y parvient aisément par des moyens appropriés. Ainsi la glace fond à température constante sous la pression atmosphérique, et l'eau liquide, commencée d'un cristal de glace, se congèle précisément à la même température et à la même pression. On voit de suite l'analogie entre ces phénomènes et ceux de Deville.

Ces découvertes de Deville abaissaient donc une des barrières qu'on avait élevées entre la Physique et la Chimie, entre les transformations matérielles qu'on supposait commandées par la cohésion, force purement physique, et celles qu'on attribuait à l'affinité, force purement chimique. Et en montrant l'identité d'allure des deux ordres de transformations physique et chimique, les travaux de l'illustre savant autorisaient l'espoir de les plier à une même théorie.

C'est ce que ne tarda pas à faire la Thermodynamique. Et il suffit de rappeler ici l'équation bien connue de Clapeyron et de Clausius, pour montrer qu'une même formule mathématique peut envelopper à la fois les changements d'état physiques et les dissociations chimiques.

Les transformations physiques et chimiques citées plus haut rentrent dans la catégorie de ce qu'on appelle les *transformations réversibles*. Mais il importe de ne pas se méprendre sur le sens dans lequel ce mot est employé ici. Une transformation réversible serait une transformation susceptible d'être si exactement renversée, que le corps ou le système de corps qui la subissent pourraient passer en deux sens opposés par la même suite d'états.

La transformation inverse ne ferait donc que reproduire et répéter pour ainsi dire, mais dans un ordre contraire, la suite des états traversés au cours de la transformation directe.

Cette réversibilité parfaite est en fait irréalisable, du moins pour un système isolé énergétiquement, car le second principe de la Thermodynamique interdit à un pareil système de repasser deux fois par le même état. Mais à défaut d'une exacte réversibilité, on peut réaliser une réversibilité aussi approchée qu'on voudra.

Prenons par exemple un bloc de glace dont la température soit égale à 0° et qui supporte une pression égale à 760^{mm} de mercure. Dans ces conditions de température et de pression, ce bloc demeurerait indéfiniment identique à lui-même sans subir aucun changement d'état, si le milieu ambiant gardait lui-même toujours la même température de 0° et la même pression de 760^{mm} . Mais supposons que ce milieu prenne une température très peu supérieure à 0° . Le bloc de glace va fondre et passer tout entier à l'état d'eau liquide. Si à ce moment la température du milieu devient un peu inférieure à 0° , l'eau liquide se congèle et passe tout entière à l'état solide. Ces deux transformations opposées ne constituent pas cependant une modification réversible, car, dans la liquéfaction de la glace, le corps qui se transforme est en contact avec un milieu dont la température est supérieure à 0° ; dans la congélation de l'eau, le corps qui se transforme est en contact avec un milieu dont la température est inférieure à 0° . On ne peut donc pas dire que la suite des états traversés au cours de la congélation reproduise, dans un ordre exactement inverse, la suite des états traversés au cours de la liquéfaction, puisque les températures ambiantes nécessaires à la marche du changement d'état doivent être, dans le premier cas constamment supérieures, dans le second cas constamment infé-

rieures à 0° . Mais comme l'écart de ces températures, par rapport à 0° , peut être rendu aussi petit qu'on voudra sans entraver la marche de la transformation, on voit aussi que les deux suites d'états parcourus en sens inverses pourront être rapprochées l'une de l'autre autant qu'on voudra. Elles ont donc une frontière commune, dont elles pourront s'approcher indéfiniment sans cependant pouvoir jamais l'atteindre, car, en touchant cette frontière, la transformation s'arrêterait net. Si, en effet, au cours de la transformation on amenait la température à zéro rigoureusement, le changement d'état cesserait brusquement et le système se trouverait en quelque sorte figé dans l'état même où il aurait été surpris par l'établissement de la température extérieure à 0° ; il offrirait alors un état d'équilibre où coexisteraient une fraction de l'eau à l'état solide et une fraction à l'état liquide. En fixant ainsi le système à l'un quelconque des instants de sa transformation, on pourrait constituer une suite continue d'états d'équilibre s'étendant depuis l'état extrême où toute l'eau est à l'état de glace jusqu'à l'autre état extrême où toute l'eau est à l'état liquide.

C'est cette suite continue d'états d'équilibre qui constitue la frontière commune, dont nous parlions tout à l'heure, entre la suite des états parcourus au cours de la liquéfaction et la suite des états parcourus au cours de la congélation. Seule cette suite, ainsi définie, mérite en toute rigueur le nom de *modification réversible*, car les états d'équilibre qui la constituent sont tous fixés par l'établissement d'une température ambiante rigoureusement égale à 0° , et cela soit au cours de la congélation, soit au cours de la liquéfaction. Mais elle est irréalisable, parce qu'il faut écarter la température ambiante de zéro, si peu que ce soit, pour assurer la marche de la transformation. Cette suite continue d'états d'équilibre peut être envisagée par la pensée et en quelque sorte par-

courue par une opération de l'esprit; elle ne peut être parcourue par une opération réelle. Seulement, si la transformation rigoureusement réversible n'est pas réalisable, on peut réaliser deux transformations opposées qui diffèrent aussi peu qu'on voudra de l'exacte réversibilité. Et si, à un moment donné, on fixe l'une ou l'autre des transformations opposées en amenant la température à 0° , l'état d'équilibre qu'on établira entre la glace et l'eau pourra être atteint par deux voies opposées, ou bien en partant de l'état extrême où tout est glace, ou bien en partant de l'état extrême où tout est liquide. Cet état d'équilibre apparaît donc comme la limite commune que peuvent atteindre et à laquelle peuvent s'arrêter deux transformations opposées, à savoir la liquéfaction de la glace et la congélation de l'eau.

Voilà en quoi consiste cette notion de réversibilité définie pour la première fois par M. P. Duhem.

Il n'y a pas, il ne saurait y avoir de transformation rigoureusement réversible, mais il peut y avoir, il y a des transformations qui sont en quelque sorte réversibles à un infiniment petit près : et c'est dans ce sens qu'il est permis de parler de transformation réversible. La Physique nous en offre de nombreux exemples dans les changements d'état des corps purs; la Chimie nous en offre des exemples de plus en plus nombreux depuis les travaux de Sainte-Claire Deville. Ces réactions chimiques réversibles présentent le même caractère, la même allure que les changements physiques. Nous allons le montrer, après M. Duhem, sur un exemple particulier.

Prenons une certaine masse d'oxyde cuivrique CuO et enfermons-la dans un vase parfaitement clos. L'expérience montre qu'en chauffant ce corps à une température suffisamment élevée, il se décompose en Cu^2O et oxygène; elle nous apprend, en outre, que si l'on opère comme il vient d'être dit en vase clos, la décomposition de l'oxygène

s'arrête quand la pression de l'oxygène a atteint une certaine valeur p_1 , toujours la même pour une même température, et qu'on appelle *tension de dissociation de l'oxyde cuivrique* relative à cette température. Ainsi, à la température t_1 , la décomposition cessera et le système est en équilibre quand la pression de l'oxygène aura atteint une certaine valeur p_1 et pareillement à une température t_2 supérieure à t_1 , le système sera en équilibre quand la pression de l'oxygène aura atteint une certaine valeur p_2 supérieure à p_1 . On peut passer du premier état d'équilibre au second par une transformation réelle, en élevant progressivement de t_1 à t_2 la température du système et en maintenant l'enceinte qui le contient à une pression toujours un peu inférieure à la pression que devrait posséder l'oxygène aux diverses températures traversées. Inversement, on peut revenir de l'état d'équilibre n° 2 à l'état d'équilibre n° 1 par une transformation également réelle, en abaissant la température progressivement de t_2 à t_1 et en maintenant dans l'enceinte une pression un peu supérieure à chaque instant à la valeur des tensions décroissantes de dissociation dans l'intervalle parcouru.

Ces deux transformations, de sens opposé, ne sont pas *exactement* réversibles, puisque dans la transformation directe la valeur de la pression de l'enceinte doit être constamment inférieure à la tension de dissociation et que dans la transformation inverse elle doit lui être constamment supérieure. Mais cette différence entre la pression régnant dans l'enceinte et la tension de dissociation peut être rendue très petite; les deux transformations seront cependant toujours possibles, et chacune d'elles se composera d'une suite d'états d'équilibre pouvant se rapprocher d'une frontière commune constituée par la suite continue des états d'équilibre qu'on peut imaginer entre les deux états d'équilibre extrêmes 1 et 2. Pour obtenir chacun de ces états d'équilibre, il suffit

d'égaliser, en cours de transformation directe ou inverse, la pression de l'enceinte à la tension de dissociation correspondante. Ainsi, chacun des états d'équilibre peut être atteint par deux transformations marchant en sens inverse et apparaît comme la limite commune de deux réactions opposées.

Ces deux exemples permettent de comprendre ce qu'il faut entendre par l'expression *transformations réversibles*. En résumé : il ne saurait y avoir, si le principe de Carnot est universel, de transformation réelle méritant pleinement ce nom. Mais il peut y avoir des transformations *renversables*, c'est-à-dire susceptibles de marcher en sens opposés et qui peuvent le faire en s'écartant aussi peu qu'on voudra de l'exakte réversibilité. Les deux transformations inverses parcourront des suites d'états infiniment voisins l'un de l'autre et infiniment voisins, par conséquent, d'une frontière commune dont ils peuvent n'être séparés que par un intervalle infiniment petit. Cette frontière commune est constituée par une suite continue d'états d'équilibre, qui ne peut pas être parcourue réellement, qui ne peut l'être que par la pensée. Chacun de ces états peut être établi, en cours de transformation, par un changement infinitésimal dans les conditions du système, ce qui fixe immédiatement le système dans l'immobilité, et cette fixation, on peut l'obtenir soit au cours de la transformation directe, soit au cours de la transformation inverse, ce qui donne à cet état d'équilibre le caractère d'une limite commune à laquelle on peut aboutir par deux voies opposées.

L'existence d'une limite commune à deux transformations opposées est donc le caractère nécessaire de toutes les transformations réversibles, dans le sens que nous avons donné à ce mot, après M. Duhem, et qui est du reste universellement adopté en Thermodynamique. En Chimie, les exemples de pareilles transformations se sont

multipliés depuis les premières découvertes de H. Sainte-Claire Deville. Citons les travaux aujourd'hui classiques, de Berthelot et de Péan de Saint-Gilles, sur l'éthérification et la saponification. Voici une de leurs expériences qui illustrera les explications précédentes. Ils ont mélangé des masses d'acide benzoïque et d'alcool ordinaire proportionnelles aux poids moléculaires de ces deux corps et les ont chauffées en tube scellé à 200°. La réaction n'a pas été totale, mais limitée. Elle s'est arrêtée avant que l'alcool et l'acide aient été entièrement transformés en éther benzoïque et eau; il n'y avait à ce moment que les $\frac{6.61}{10.00}$ de la quantité d'éther possible formé.

Ils ont aussi mélangé des masses d'éther benzoïque et d'eau proportionnelles aux poids moléculaires de ces deux corps et ont chauffé ce mélange à 200° en tube scellé. Cette réaction, inverse de la précédente, apparut aussi comme une réaction limitée. Lorsqu'elle prit fin, les $\frac{6.61}{10.00}$ de la masse d'éther benzoïque n'étaient pas saponifiés.

Ces réactions réversibles, dont la marche s'arrête à une limite commune, sont devenues aujourd'hui chose banale en Chimie, tant les exemples s'en sont multipliés.

Mais, en 1885, M. Engel signala dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (t. CI, p. 729) une réaction renversable, qui semblait présenter un caractère tout différent, car chacune des deux réactions inverses s'arrêtait, d'après ce savant, à une limite propre et non pas à une limite commune. Voici de quelle réaction il s'agissait.

En 1820, Berzélius ⁽¹⁾ avait trouvé que le bicarbonate de potassium, agissant sur le chlorure de magnésium en solution aqueuse, donne un précipité cristallisé en rhomboèdres et constitué par un carbonate double de potassium

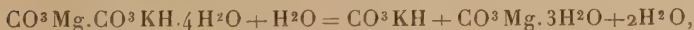
(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XIV, p. 370.

et de magnésium de formule $\text{CO}^3\text{Mg}.\text{CO}^3\text{KH}.4\text{H}^2\text{O}$, sel que je désignerai dans la suite de ce travail, pour abrégér, sous le nom de *carbonate double*. Ce résultat fut confirmé par Sainte-Claire Deville en 1851 ⁽¹⁾. Berzélius avait aussi observé, et Fristzsche également de son côté, que l'eau décompose le carbonate double $\text{CO}^3\text{Mg}.\text{CO}^3\text{KH}.4\text{H}^2\text{O}$ en bicarbonate de potassium et en un carbonate de magnésium insoluble, qui était pour Berzélius de l'hydrocarbonate de magnésium et pour Fristzsche du carbonate neutre de magnésium dont la formule était $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ ⁽²⁾.

Mais cette dernière réaction peut être renversée, car le $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ mis en présence d'une solution de CO^3KH suffisamment concentrée se transforme, au moins partiellement, en carbonate double.

On était donc en présence d'une réaction renversable, et il semblait que cette réaction dût présenter le caractère essentiel de toutes les réactions de cet ordre jusqu'alors signalées, à savoir l'existence d'une limite commune aux deux transformations opposées. On devait donc s'attendre à ce que la décomposition du carbonate double par l'eau d'une part, la combinaison du $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ et du CO^3KH d'autre part, aboutissent toutes deux à un même état final d'équilibre, à un système de composition identique comme dans les phénomènes d'éthérification et de saponification. Or, M. Engel trouva que chacune des réactions opposées aboutissait à un système de composition différente ⁽³⁾.

Ainsi, d'après ce savant, sous la pression ordinaire et à une température t , l'eau décomposerait le carbonate double conformément à l'équation



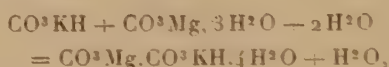
(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXXIII, p. 75.

(2) FRITZSCHE, *Pogg. Ann.*, t. XXXVII, 1836, p. 314.

(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. VII, 1886, p. 260.

et cela jusqu'à ce que la concentration de la liqueur en CO^3KH se soit élevée à une certaine valeur c qui marquait l'état final d'équilibre.

Mais inversement, à la même température t et sous la même pression, le CO^3KH , en solution très concentrée, pouvait se combiner avec le $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ conformément à l'équation



et cela jusqu'à ce que la concentration de la liqueur en CO^3KH soit tombée à une certaine valeur C , toujours supérieure à c . Chacune des deux réactions inverses avait ainsi sa limite propre, son état final d'équilibre défini par une concentration particulière de la liqueur aqueuse en CO^3KH . Et cette distinction des limites se retrouvait à toutes les températures étudiées sous la pression atmosphérique. « Dans tous les cas, dit-il, on ne peut pas ne pas remarquer que, dans la décomposition, le titre est inférieur, d'une quantité à peu près égale, à la limite de combinaison, et cela à toutes les températures » (*loc. cit.*).

Voici d'ailleurs les chiffres qu'il donne (chaque chiffre représente le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique normal nécessaires pour saturer 10^{cm^3} de la liqueur provenant de la décomposition du carbonate double par l'eau ou bien de la combinaison de CO^3KH et de $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$) :

Températures.	Limites de	
	décomposition.	combinaison.
14.....	2,7	3,25
15.....	2,7	3,25
30.....	4,95	5,45
40.....	7,25	7,7
60.....	7,275	7,675

On peut traduire graphiquement ces résultats en pre-

nant deux axes de coordonnées et en portant en abscisses les températures et en ordonnées les concentrations déduites à des nombres ci-dessus. On obtient ainsi deux

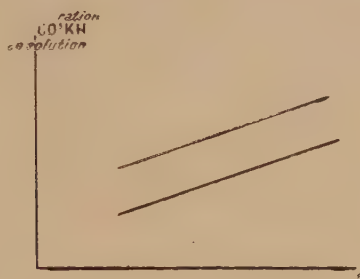


Fig. 1.

branches de courbe qui montent de gauche à droite et qui sont sensiblement parallèles entre elles.

Les expériences de M. Engel demeurèrent longtemps indiscutées, parce que des recherches ultérieures révélèrent l'existence d'autres systèmes chimiques susceptibles de réactions renversables, s'arrêtant à des limites différentes au lieu d'aboutir de part et d'autre à une limite commune. Je vais en rapporter sommairement un exemple qui a donné des résultats comparables à ceux de M. Engel.

En 1898, M. Pélabon publia dans les *Mémoires de la Société des Sciences physiques de Bordeaux*, 5^e série, t. III, p. 141, un travail sur la dissociation de l'acide sélénhydrique, où il étudia les deux réactions suivantes :



Nous sommes bien ici en présence d'une transformation renversable, mais elle ne présente aucunement les caractères des réactions réversibles dont j'ai parlé, car les deux réactions inverses n'aboutissent pas à une limite

commune à la même température, comme cela a lieu dans l'éthérification et la saponification.

Aux températures inférieures à 350° , l'hydrogène se combine au sélénium pour former H^2Se , mais seulement jusqu'à une certaine limite et non jusqu'à épuisement de l'hydrogène ou du sélénium. On peut définir cette limite par le rapport r de la pression particulière de H^2Se dans le mélange gazeux de H et de H^2Se à la pression totale de ce mélange au moment de l'équilibre. Ce rapport définit la composition de la phase gazeuse quand l'équilibre est atteint.

Inversement, à la même température, H^2Se se décompose en H^2 et Se , mais seulement jusqu'à une certaine limite, limite qu'on peut définir, comme tout à l'heure, par le même rapport; seulement, ce rapport n'a plus la même valeur r pour une même température : il a une valeur supérieure R .

Les limites des deux réactions inverses sont nettement différentes pour une même température, comme le montre le Tableau suivant des valeurs trouvées par M. Pélabon :

T.	r .	R.
270°	0,048	0,16
300.....	0,124	0,172
315.....	0,164	0,185
325.....	0,187	0,193

On voit par ce Tableau que l'écart entre les deux limites est d'autant plus prononcé que la température est plus basse. Cet écart se réduit à mesure que la température s'élève : il s'annulerait pour une température voisine de 350° . A partir de cette température et pour toutes les températures supérieures, les deux limites sont confondues et l'on rentre dans le cas des transformations réversibles.

Les résultats de M. Pélabon sont représentés graphi-

quement par la figure ci-dessous où les températures sont portées en abscisses et les rapports ρ en ordonnées ⁽¹⁾.

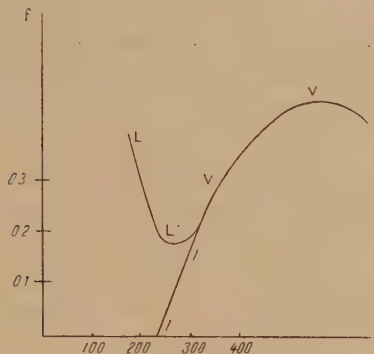


Fig. 2.

Dans la figure précédente, on voit très nettement les deux types d'équilibre de part et d'autre de la température de 350°. Dans la zone supérieure à 350°, c'est-à-dire

(¹) Le travail de M. Pélabon a été vivement attaqué en Allemagne par Bodenstein (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XXIX et XXX, 1899). Je ne me crois pas cependant en droit de le tenir pour inexact. D'abord les expériences de Bodenstein ne sont pas concluantes. Voici ce que dit à ce sujet Büchner, professeur de Chimie minérale à l'Université d'Amsterdam :

« Il y a plusieurs années, Bodenstein, dans une série de recherches très soignées, sur la formation et la décomposition de l'hydrogène sélénié, a cherché à montrer que les états de faux équilibres, ainsi nommés et admis par M. Duhem et ses élèves, ne sont pas de vrais états finals, mais sont des points arbitrairement fixés d'une réaction encore en marche, laquelle procède seulement d'une façon si lente, que les changements ne sont pas perceptibles dans la durée d'une expérience. Si Bodenstein a obtenu des résultats qui diffèrent de ceux trouvés par Pélabon, cependant son étude n'a pas conduit à trancher la question. » (*Zeitschrift für Elektrochemie*, t. XIV, n° 6, 7 février 1908, p. 63.)

D'ailleurs M. Duhem ayant publié, postérieurement au travail de Bodenstein, les travaux de M. Pélabon, dans la première édition de sa *Thermodynamique et Chimie* (1901) et les ayant maintenus dans la seconde édition (1910), il faut en conclure que M. Duhem considère ces travaux comme nullement ébranlés par ceux de Bodenstein.

dans le domaine des transformations réversibles, à une température bien déterminée, correspond une valeur bien déterminée de la composition du mélange gazeux à l'état d'équilibre et par conséquent un point bien déterminé pour représenter l'équilibre. La suite continue des états d'équilibre, joignant les états extrêmes, est alors représentée par la ligne VV' . Au contraire, dans la zone inférieure à 350° , c'est-à-dire dans le domaine des transformations simplement renversables, mais non réversibles, à une température bien déterminée c'est-à-dire à une abscisse bien déterminée, correspond non plus une valeur bien déterminée de la composition d'équilibre et, par suite, de l'ordonnée, mais une infinité de valeurs comprises dans un certain intervalle, par suite une fraction de l'ordonnée comprise entre les courbes LL' et ll' . Si bien que dans ce dernier cas le domaine des états d'équilibre est représenté par toute l'aire comprise entre les deux courbes LL' et ll' , au lieu de se réduire à la courbe VV' comme dans le cas des transformations réversibles.

On voit sur la figure précédente une branche de courbe inférieure ll' qui donne aux diverses températures les valeurs de η , c'est-à-dire les limites de la réaction



Une autre branche de courbe LL' donne les valeurs R du rapport aux diverses températures et marque ainsi les limites où s'arrête la réaction inverse



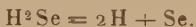
Ces deux branches ll' et LL' se rapprochent à mesure que la température s'élève et finissent par se confondre en une courbe unique VV' qui marque la limite désormais commune aux deux réactions inverses.

Ces lignes ll' , LL' et VV' partagent le plan de la figure en trois régions :

Première région. — Au-dessous des lignes W' et VV' chaque point du plan représente un système formé par les trois corps qui entrent dans la réaction; ce système, pris à la température correspondante et avec la valeur correspondante du rapport ρ , se transforme nécessairement dans le sens de l'équation



Deuxième région. — Au-dessus des lignes LL' et VV' chaque point du plan représente un système qui, à la température et pour la valeur du rapport ρ correspondante, se transforme nécessairement dans le sens de l'équation



Troisième région. — Enfin, dans l'intervalle compris entre les lignes W' et LL' , tous les points du plan représentent des systèmes qui, à la température correspondante et pour la valeur correspondante du rapport ρ , sont immuables et ne subissent aucune espèce de transformation, ni dans un sens, ni dans l'autre. Dans toute l'étendue de cette région, le système considéré est à l'état d'équilibre. Mais cet équilibre est très différent de ceux que nous avons rencontré dans l'étude des transformations réversibles. Ces derniers équilibres peuvent être atteints par deux réactions inverses dont ils sont la limite commune, et ils sont assujettis à des conditions très étroitement définies, comme le montre l'expérience, d'accord avec la règle des phases.

Ainsi un système formé d'eau liquide et de glace n'est en équilibre qu'à une température et sous une pression bien déterminée, par exemple à la température de 0° et sous la pression de 760^{mm} . Tout écart, même infinitésimal, donné à la température ambiante dans un sens ou dans l'autre, détruit l'équilibre et provoque la trans-

formation du système dans un sens ou dans l'autre, congélation de l'eau ou liquéfaction de la glace.

De même, dans la réaction étudiée par M. Pélabon, pour toutes les températures supérieures à 350° , le système est en équilibre à une température bien déterminée avec une composition bien définie de la phase gazeuse, et il suffit de modifier même infiniment peu, dans un sens ou dans l'autre, la composition de l'atmosphère gazeuse pour que l'équilibre soit rompu et que le système se transforme immédiatement dans un sens ou dans l'autre. La suite de ces états d'équilibre forme la droite VV' dans la figure qui représente les résultats de M. Pélabon.

Mais il n'en est plus ainsi pour les expériences qu'il a faites aux températures inférieures à 350° . Ici, à une valeur bien déterminée de la température, ne correspond pas une valeur bien déterminée de la composition du mélange gazeux dans le système à l'état d'équilibre, mais une infinité de compositions comprises entre les limites r et R . Ainsi, à la température de 270° , le système peut demeurer en équilibre, pourvu que la composition de l'atmosphère gazeuse soit comprise entre les deux valeurs $r = 0,048$ et $R = 0,16$; entre ces limites on peut faire varier comme l'on voudra la composition de la phase gazeuse en contact avec le sélénium sans faire cesser l'équilibre du système. Ceci est tout à fait différent de ce qu'on rencontre dans les équilibres des transformations réversibles, où le moindre changement dans les conditions de l'équilibre suffit à le rompre. Au contraire, dans les transformations de M. Pélabon, un changement, non seulement infinitésimal, mais même fini dans les conditions de l'équilibre, est cependant compatible avec le maintien de cet équilibre.

Or, la Mécanique nous offre, dans les équilibres qu'elle étudie, des cas dont la diversité correspond précisément aux différences que je viens de signaler. Supposons une

bille de surface polie, qui repose sur un plan de surface également bien polie et parfaitement horizontal. Cette bille est en équilibre sous l'action de la pesanteur, mais il suffira d'incliner le plan, si peu que ce soit, pour que la bille, cédant à la composante tangentielle de la pesanteur, se mette à rouler le long de la ligne de plus grande pente du plan.

Si, au contraire, on avait un corps rugueux, reposant sur un plan horizontal également rugueux, on pourrait incliner ce plan plus ou moins sans que le corps se mette en mouvement : son état d'équilibre subsisterait donc dans tout l'intervalle compris entre l'inclinaison zéro et une certaine inclinaison maxima. On sait que la Mécanique interprète ce fait en admettant qu'il s'exerce entre deux corps au contact une certaine force, appelée *frottement*, qui s'oppose à leur déplacement relatif et fait l'office d'une résistance passive antagoniste des forces actives provocatrices du mouvement. Dans l'exemple choisi, cette force est négligeable, si le plan est poli : elle est notable, au contraire, si la surface du plan est rugueuse, et elle s'oppose alors à la chute du corps tant que la composante tangentielle de la pesanteur, croissant avec l'inclinaison du plan, ne lui devient pas tant soit peu supérieure.

M. Duhem propose de donner le nom particulier de *faux équilibres réels* à ces états d'équilibre dus au rôle passif du frottement. Il réserve le nom d'*équilibres véritables* à ceux qui sont réalisés, abstraction faite de tout frottement et plus généralement de toute résistance passive, par le simple jeu des forces actives motrices arrivant à se neutraliser exactement dans certaines conditions.

Or, il est facile de voir l'analogie qui unit les équilibres réalisés au cours des transformations réversibles avec un équilibre tel que celui de la bille reposant sur un plan horizontal poli ou mieux encore tel que serait celui d'un

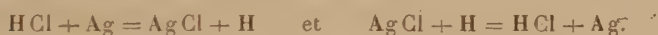
astre demeurant suspendu en équilibre dans l'espace sous l'action combinée des forces de gravitation émanées d'autres astres. Il est également facile, d'autre part, de voir l'analogie qui unit les faux équilibres dus au frottement, tels que celui d'un corps reposant sur un plan rugueux et dont l'équilibre se maintient entre certaines limites d'inclinaison, avec les équilibres réalisés dans le système de M. Pélabon aux températures inférieures à 350° et qui se maintiennent entre certaines limites de composition de l'atmosphère gazeuse.

Ce fut sur cette analogie que M. Duhem se basa pour construire une théorie thermodynamique des faux équilibres physico-chimiques, c'est-à-dire de ceux dans l'établissement desquels on peut faire intervenir la considération de phénomènes assimilables aux frottements de la Mécanique et s'exprimant comme eux analytiquement sous la forme d'une inégalité. Ce n'était pas, à vrai dire, une nouvelle Thermodynamique destinée à se substituer à l'ancienne ou Thermodynamique classique. Elle avait simplement pour but de la compléter et de la rendre en quelque sorte plus compréhensive, comme la Mécanique qui tient compte des frottements est plus complète et plus compréhensive que celle qui les néglige. Or, la Mécanique sans frottement n'est pas inutile, puisque la Mécanique céleste, qui étudie les mouvements des astres dans l'espace, peut le faire avec exactitude sans avoir besoin de supposer une résistance passive dans le milieu où ils se déplacent. Pareillement, la Thermodynamique classique n'est pas inutile, parce qu'elle suffit à l'étude des transformations réversibles et des équilibres auxquels elles aboutissent. Mais la Mécanique est obligée de faire intervenir la considération des frottements, par exemple lorsqu'elle aborde l'étude du déplacement d'un corps dans l'atmosphère terrestre, étude qui ne peut être en général suffisamment exacte qu'à la condition de tenir

compte de la résistance passive que l'air opposé au mouvement, et, pareillement, il faut agrandir en quelque sorte la Thermodynamique classique de notions nouvelles, si l'on veut lui permettre de rendre compte des phénomènes spéciaux de *faux équilibres* tels que ceux qu'on rencontre dans l'étude du système de M. Pélabon.

Ce fut l'œuvre à laquelle s'attacha M. Duhem. Mais la théorie des *faux équilibres* exige, comme toute théorie, un solide support expérimental. Il fallait donc avant tout rechercher si les *faux équilibres* étudiés par M. Pélabon avaient beaucoup d'analogues dans le monde physico-chimique, puis en étudier soigneusement les lois.

Un deuxième exemple très net fut donné en 1901 par M. Jouniaux dans sa Thèse de la Faculté des Sciences de Lille, intitulée *Action des hydracides halogénés sur l'argent et réactions inverses*. Ces deux réactions inverses sont représentées par les équations



En prenant, pour définir la réaction, le rapport du volume de l'acide chlorhydrique gazeux au volume gazeux total, il arriva à des conclusions comparables à celles de M. Pélabon. Au-dessus de 500°, les deux réactions n'ont qu'une seule et même limite : on est donc, dans ces conditions, en présence d'une transformation réversible. Au-dessous de cette température, elles ont deux limites différentes : une limite r pour l'action de l'argent sur HCl et une limite R , toujours supérieure, pour l'action de H sur AgCl. Voici d'ailleurs le Tableau donné par M. Jouniaux :

Températures. °	r .	R .
200.....	à peine sensible.	1
250.....	0,05	1
350.....	0,7588	0,95
448.....	0,8888	0,9155
490.....	0,9036	0,9094

Ces résultats peuvent être représentés par la figure ci-dessous où l'on voit, comme dans le cas de M. Pélabon, une région comprise entre les branches de courbe ll'

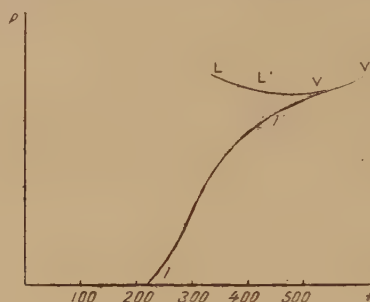


Fig. 3.

et ll' , dont tous les points correspondent à des états d'équilibre.

Les travaux de MM. Pélabon et Jouniaux semblent donc bien établir l'existence d'une classe de réactions renversables, mais où les limites des deux réactions inverses demeurent distinctes, du moins au-dessous d'une certaine température. Il y avait donc là une extension des résultats obtenus par M. Engel dans la réaction étudiée par lui, et l'on pouvait être tenté d'y voir une sorte de confirmation indirecte des travaux de ce savant.

Mais, à la lumière même des résultats des recherches que je viens de résumer, on voit que l'étude de M. Engel devait être reprise, non seulement pour la confirmer, mais encore et surtout pour la compléter. En effet, les travaux de MM. Pélabon et Jouniaux donnaient très exactement les courbes séparant les régions de combinaison, de décomposition et de faux équilibres; ils donnaient aussi le point de convergence de ces courbes et, enfin, la courbe de la réaction réversible au-dessus de la température où ces deux courbes se réunissent en une seule.

Or, par le travail de M. Engel, on savait seulement que les réactions inverses n'étaient pas confondues entre les températures de $+ 14^{\circ}$ et de $+ 40^{\circ}$, mais que les courbes représentatives des deux limites étaient sensiblement parallèles. Ce parallélisme devait-il se retrouver à toutes les températures compatibles avec le système? Ne devait-on pas trouver dans certaines conditions un point de convergence, à partir et au-dessus duquel les deux courbes se fusionneraient en une courbe unique, comme dans les réactions qui semblaient donner l'allure générale de ces phénomènes? Au point de vue de la nature des équilibres, il semblait donc bien que ce travail appelât un complément.

Mais il appelait aussi une vérification minutieuse, car il apparaissait que l'auteur avait négligé certaines précautions dont la nécessité est facile à comprendre. Que faut-il, en effet, pour avoir le droit d'affirmer que les limites de deux réactions inverses sont réellement distinctes? Il faut évidemment être sûr que chacune des réactions est arrivée à son terme, qu'elle est bien arrêtée à un point qui semble en marquer la limite et qu'elle ne continue pas de marcher d'un mouvement très lent et presque imperceptible. En d'autres termes, il faut s'assurer qu'une courbe représentant la marche de la réaction en fonction du temps présente bien, au moment de l'arrêt supposé, une tangente parallèle à l'axe des temps. Or, c'est ce que M. Engel avait négligé de faire. Si l'on examine les courbes représentatives de la marche de ses réactions en fonction du temps, on voit que les expériences n'ont pas été prolongées assez longtemps au delà de l'instant qu'il donne comme marquant la limite de l'une ou de l'autre des deux réactions inverses, pour que la courbe soit asymptote à une parallèle à l'axe des temps : c'est pourtant ce qu'il faudrait pour affirmer que la concentration, donnée comme finale, est bien constante.

Sans se rapporter à la figure qu'il donne dans son Mémoire sur ces durées de réaction, on peut se convaincre facilement de cette faute par le Tableau des durées pendant lesquelles les expériences que j'ai citées, à propos des limites, ont été prolongées sans que la limite change.

Températures.	Combinaison.	Décomposition.
14..... ⁰	48 heures.	100 heures.
15.....	6 »	
30.....	3 et 7 »	2 »
40.....	5 et 2 »	1 »

Évidemment M. Engel n'avait pas prolongé suffisamment ses expériences. Au moment où il les avait arrêtées, la concentration de la solution de CO^3KH pouvait fort bien n'avoir pas encore atteint sa valeur définitive et, par conséquent, le système tout entier pouvait être encore en voie de transformation. Les valeurs indiquées par lui comme limites des deux réactions inverses pouvaient donc vraisemblablement être inexactes, et l'on pouvait légitimement se demander si, en poursuivant les expériences pendant une durée plus grande, on n'arriverait pas à constater que les limites de ces deux réactions opposées étaient confondues.

La question était importante et méritait d'être reprise, en raison des problèmes théoriques qui s'y rattachent et dont j'ai essayé de donner une idée dans cette Introduction. Ce fut la pensée qui me guida dans mes recherches.

Ces recherches étaient commencées lorsque parut, en 1908, un travail de E.-H. Büchner sur le sujet même qui faisait l'objet de mes études ⁽¹⁾.

Büchner, sans vouloir détruire la théorie des *faux équilibres réels* élaborée par les efforts de M. Duhem, incline à croire qu'elle repose sur des résultats expérimentaux

(¹) *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. XIV, n° 6, 7 février 1908, p. 63.

inexacts. D'ailleurs l'existence de deux limites à la même température dans un système bivariant lui apparaît comme une contradiction à la règle des phases. Aussi, comme Bodenstein, pour les travaux de M. Pélabon, il institue des expériences rigoureuses pour vérifier les résultats de M. Engel. Ces expériences ont été faites aux deux températures de 20° et de 30°, et ont duré un mois environ. Il a trouvé une seule et même limite pour les deux réactions inverses; voici ses chiffres :

	Combinaison.	Décomposition.
20°.....	17,9 et 18	17,8
30°.....	25,1 et 25,3	25,3

Les résultats de Büchner laissent cependant la porte ouverte à de nouvelles recherches. Ce savant n'avait étudié les équilibres du système d'Engel qu'aux deux seules températures de + 20° et de + 30° sous la pression atmosphérique, et il avait reconnu que dans ces conditions les deux réactions inverses donnaient lieu à des équilibres véritables. Mais que se passait-il à d'autres températures et sous d'autres pressions? Cette confusion des limites s'y maintenait-elle? Une pareille question était d'autant plus légitime que les expériences de MM. Pélabon et Jouniaux rendaient parfaitement acceptable l'hypothèse d'une séparation des deux limites aux températures inférieures à celles où s'était placé Büchner. M. Pélabon avait en effet trouvé que les deux réactions inverses



avaient deux limites distinctes au-dessous de 350° et confondues au-dessus. De même, M. Jouniaux avait constaté que les deux réactions inverses



aboutissaient à des limites différentes pour toutes les

températures inférieures à 500° , mais à une seule et même limite pour les températures supérieures. Il semblait donc que, pour les réactions renversables, susceptibles de s'arrêter à deux limites distinctes, ce fût une loi générale qu'il existât une certaine température T , propre à chaque système, au-dessous de laquelle les deux limites seraient séparées et au-dessus de laquelle elles seraient confondues. Comme cette température apparaît variable avec chaque système et semble, par conséquent, pouvoir être située à un degré quelconque de l'échelle thermométrique, on pouvait très légitimement se demander si, dans le système de M. Engel, elle ne serait pas quelque part au-dessous de $+20^{\circ}$, température la plus basse des expériences de Büchner.

Ces expériences étaient donc loin de trancher la question de savoir si, oui ou non, les réactions inverses d'Engel aboutissaient en certains cas à des limites distinctes. Elles ne faisaient que poser le problème, pour ainsi dire, avec plus d'acuité. Il fallait, pour obtenir une solution définitive, complète, si désirable en présence de l'intérêt théorique que j'ai signalé, étudier le système d'Engel dans tout l'intervalle de pressions et de températures compatibles avec son existence. Je n'ai pu réaliser ce programme dans toute son intégrité, car, pour ce qui concerne les pressions autres que la pression atmosphérique, je n'avais pas l'outillage nécessaire pour réaliser des pressions extrêmement différentes de la pression ordinaire qui, seules, auraient pu imprimer une variation appréciable à la position des équilibres. Mais, du moins, sous la pression ordinaire, je pense avoir épuisé la question en étudiant le système d'Engel jusqu'aux plus basses températures compatibles avec son existence.

Pour étudier ces réactions, il fallait tout d'abord préparer les deux sels : carbonate double et carbonate de

magnésium trihydraté qui étaient nécessaires à ces expériences. Rien ne paraissait devoir être plus simple, car il semblait bien que, après les travaux antérieurs sur cette préparation, et notamment après ceux de M. Engel, la technique de ces deux préparations dût être pleinement fixée. Je ne tardais pas à m'apercevoir qu'il n'en était rien. Il a donc fallu, avant tout, déterminer les conditions d'obtention de ces deux sels. C'est l'exposé de mes efforts pour atteindre ce but qui remplira la première et la seconde Partie de ce travail.

La troisième Partie sera l'étude de la réaction d'Engel.

La quatrième Partie sera l'étude de l'action du CO^3KH sur les sels solubles de Ni et de Co, étude absolument symétrique de celle sur les sels de Mg qui occupera les deux premières Parties.

PREMIÈRE PARTIE.

PRÉPARATION DU $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ ET DU $\text{CO}^3\text{Mg}.\text{CO}^3\text{KH}.4\text{H}^2\text{O}$.

I. — DIVERS MODES DE FORMATION ET PRÉPARATION DES DEUX SELS.

Les plus anciens Mémoires qu'on trouve sur ce sujet ne parlent que du carbonate neutre de Mg; la découverte du carbonate double est plus récente.

Le premier Mémoire, où il est question du carbonate neutre, est un travail de Fourcroy inséré dans les *Annales de Chimie*, t. II, 1786. L'auteur rapporte d'abord que Butini, de Genève, obtint ce sel par action du carbonate

de potasse sur le sel d'Epsom (sulfate de Mg). Après plusieurs jours, apparurent des cristaux groupés en houppes et formés d'aiguilles brillantes à section hexagonale. Il n'y pas a de doute sur la nature de ce sel, car c'est ainsi qu'on obtient fréquemment le $CO^2 Mg. 3 H^2 O$. Fourcroy répéta l'expérience de Butini et arriva au même résultat. Il fit d'autres essais avec le carbonate de soude et obtint des cristaux de forme différente : des prismes hexaèdres à faces rhomboïdales terminés par des pyramides. Ces cristaux ressemblent beaucoup à un sel double de Mg et de Na , mais il n'est pas possible de les identifier, parce que Fourcroy n'en donne pas d'analyse : on n'en faisait pas à cette époque. Il note simplement dans son Mémoire que la forme cristalline du carbonate neutre de Mg est variable.

Plusieurs autres procédés ne sont que des variantes du procédé cité par Fourcroy : tous font agir les carbonates alcalins sur les sels de Mg ⁽¹⁾ ou le sesquicarbonate de sodium ⁽²⁾.

Je dois noter, comme le rapporte Favre (*loc. cit.*), que dans la précipitation des sels de Mg par les carbonates alcalins, on obtient souvent un carbonate neutre souillé de magnésie, comme il est arrivé à Berzélius, dont les chiffres d'analyse sont beaucoup trop forts en $Mg O$. Il a trouvé 36,4 pour $Mg O$, au lieu de 29,5 que donne le calcul pour $CO^2 Mg. 3 H^2 O$.

Un deuxième procédé souvent cité est celui de Berzélius ⁽³⁾. On précipite un sel de Mg par du carbonate de potassium. On lave bien le précipité, on le délave dans l'eau et l'on fait arriver dans le mélange un courant de CO^2

(1) SOUBEIRAN, *Journ. de Pharm.*, t. VIII, p. 596. — FAVRE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. X.

(2) BOUSSINGAULT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXIX, 1825.

(3) *Traité de Chimie de Berzelius*, 5^e édition, traduction française, 1847.

jusqu'à ce que tout le précipité soit dissous. On obtient ainsi une solution bien limpide de bicarbonate de Mg. Cette dissolution, abandonnée à une évaporation spontanée, laisse du carbonate neutre de Mg en petits prismes hexagonaux à 3^{mol} d'eau de cristallisation.

Soubeiran délaye simplement de la magnésie blanche dans de l'eau froide et fait passer un courant de gaz carbonique dans ce mélange.

On active cette formation en chauffant cette dissolution de bicarbonate de Mg à 50°, comme l'a indiqué Fritzsche (1).

On obtient encore cette solution de bicarbonate de Mg en traitant par le gaz carbonique sous pression une solution de carbonate de Mg du commerce ou plutôt du carbonate commercial mis en suspension dans l'eau (2).

II. -- PRÉPARATION DES DEUX SELS PAR LE CO^3KH ET LES SELS SOLUBLES DE Mg.

On peut préparer ces deux carbonates par l'action de CO^3KH sur les sels solubles de Mg. Quand on mélange des solutions de sels solubles de Mg et de CO^3KH , on peut obtenir deux réactions différentes : l'une donne un précipité de carbonate double $\text{CO}^3\text{Mg}.\text{CO}^3\text{KH}.4\text{H}^2\text{O}$, l'autre un précipité de $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$.

J'ai mis à part cette méthode pour l'étudier complètement, parce que c'est un vrai mode de préparation; je pourrai même ajouter le seul qui mérite vraiment ce nom. Mais, lorsque j'ai voulu m'en servir, j'ai bientôt constaté qu'elle a été mal étudiée et mal exposée, comme on va le voir.

J'obtins d'abord très aisément le carbonate double;

(1) *Pogg. Ann.*, t. XXXVII, p. 304.

(2) NØRGAARD, *R. Danske Vid. Lelsk Skr.*, t. V, 1850, p. 254.

mais il n'en fut pas de même pour le $\text{CO}^3 \text{Mg}.3 \text{H}^2 \text{O}$. Pendant de longs mois, malgré une observation scrupuleuse des conditions de formation indiquées par les auteurs, les réactions qui devaient donner d'après eux du carbonate de Mg trihydraté me donnèrent du carbonate double. En désespoir de cause, j'écrivis même à l'un de ceux qui ont décrit cette méthode de préparation sans obtenir des éclaircissements sur les causes de mes insuccès.

J'ai alors entrepris un double travail : d'abord la revision critique des conditions antérieures données par les auteurs pour cette préparation, puis l'étude des véritables conditions de préparation de ces deux carbonates.

Données antérieures sur les conditions de cette préparation.

On sait depuis Berzélius que le $\text{CO}^3 \text{KH}$ agit sur le chlorure de Mg en solution aqueuse pour donner un carbonate double de Mg et de K cristallisé en rhomboèdres répondant à la formule $\text{CO}^3 \text{Mg}.\text{CO}^3 \text{KH}.4 \text{H}^2 \text{O}$, sel que j'appelle le *carbonate double* dans tout l'exposé de mes recherches ⁽¹⁾.

Sainte-Claire Deville a obtenu le même résultat que Berzélius et observé de plus que la réaction pouvait aussi donner du $\text{CO}^3 \text{Mg}.3 \text{H}^2 \text{O}$, ce qui avait échappé au premier. Cependant Berzélius avait observé la décomposition du carbonate double par l'eau; les produits de cette décomposition étaient, d'après lui, du $\text{CO}^3 \text{KH}$ et de l'hydrocarbonate de Mg ⁽²⁾.

Fritzsche avait donné comme produit de cette décomposition du $\text{CO}^3 \text{KH}$ et du carbonate neutre de Mg (*loc. cit.*).

⁽¹⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XVI, p. 370.

⁽²⁾ SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXXIII, 1851, p. 75.

Cette étude fut reprise par M. Engel ⁽¹⁾, qui établit très nettement que par action du $\text{CO}^3 \text{KH}$ sur le $\text{MgCl}^2 \cdot 6 \text{H}^2 \text{O}$, on peut obtenir les deux sels : carbonate double et carbonate de Mg trihydraté.

Examinons maintenant quelles données pratiques on trouve dans tous ces travaux sur les conditions à remplir pour obtenir l'un ou l'autre sel.

Berzélius ne s'est occupé que du sel double, comme j'ai dit; il l'obtient en traitant $\text{MgCl}^2 \cdot 6 \text{H}^2 \text{O}$ par un *léger excès* de $\text{CO}^3 \text{KH}$.

Sainte-Claire Deville ne dit rien non plus de la préparation de $\text{CO}^3 \text{Mg} \cdot 3 \text{H}^2 \text{O}$. Pour obtenir le carbonate double, il emploie le $\text{CO}^3 \text{KH}$ en solution aussi concentrée que possible. Il conseille même pour cela de verser la liqueur *métallique* dans la solution alcaline avec un entonnoir effilé.

Sans m'occuper de l'ordre historique, je note que Knorre ⁽²⁾, qui a eu à préparer ces sels, recommande simplement d'avoir un excès de $\text{CO}^3 \text{KH}$ pour obtenir le carbonate double et, au contraire, d'éviter un trop grand excès de $\text{CO}^3 \text{KH}$ pour obtenir le $\text{CO}^3 \text{Mg} \cdot 3 \text{H}^2 \text{O}$. Aucune indication sur ce qu'il appelle un excès ou un trop grand excès.

Nous arrivons maintenant, avec les travaux d'Engel, à des indications un peu plus précises (*loc. cit.*). Cet auteur dit d'abord de prendre des solutions de $\text{CO}^3 \text{KH}$ et de sel soluble de Mg, dont la concentration soit supérieure à 10 pour 100. Quant aux proportions elles-mêmes des sels à employer, il n'est pas plus précis que Knorre. Voici ce qu'il dit : Pour obtenir $\text{CO}^3 \text{Mg} \cdot 3 \text{H}^2 \text{O}$, opérer avec un excès de sel de Mg; pour obtenir le carbonate double, opérer avec un excès de $\text{CO}^3 \text{KH}$.

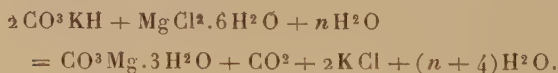
⁽¹⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. VII, 1886, p. 260.

⁽²⁾ *Zeitschrift für anorg. Chem.*, t. XXXIV, 1903, p. 260.

Ces conditions semblent même presque évidentes *a priori*, car on voit bien qu'il faudra une solution plus riche en $\text{CO}^3 \text{KH}$, si ce sel, en plus de la double décomposition qu'il va faire, doit s'unir au $\text{CO}^3 \text{Mg} \cdot 3 \text{H}^2 \text{O}$ produit par cette double décomposition, pour assurer la formation du carbonate double : aussi, pour préparer ce carbonate double, faudra-t-il prendre un excès de $\text{CO}^3 \text{KH}$. Au contraire, si l'on se propose de préparer le $\text{CO}^3 \text{Mg} \cdot 3 \text{H}^2 \text{O}$, il faudra évidemment se placer dans des conditions opposées : il faudra empêcher que le $\text{CO}^3 \text{Mg} \cdot 3 \text{H}^2 \text{O}$ trouve, au moment de sa formation, ce $\text{CO}^3 \text{KH}$, pour lequel il a de l'affinité, et il faudra par conséquent éviter la présence dans la liqueur d'un excès de $\text{CO}^3 \text{KH}$, ce qui revient à dire qu'il faudra opérer avec un excès de sel de Mg.

Mais comment savoir si l'on opère avec un excès de sel de Mg ou avec un excès de $\text{CO}^3 \text{KH}$? A défaut de renseignements plus précis donnés par les auteurs, on peut s'en rapporter à l'équation qu'on peut écrire pour représenter la réaction.

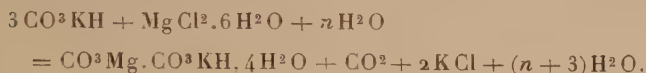
Soit d'abord la préparation de $\text{CO}^3 \text{Mg} \cdot 3 \text{H}^2 \text{O}$. On peut l'exprimer par l'équation suivante :



L'équation de réaction exige 1^{mol} de $\text{Mg Cl}^2 \cdot 6 \text{H}^2 \text{O}$ pour 2^{mol} de $\text{CO}^3 \text{KH}$. Pour avoir un excès de sel de Mg, comme l'indique M. Engel, on emploiera donc plus de 1^{mol} de $\text{Mg Cl}^2 \cdot 6 \text{H}^2 \text{O}$ pour 2^{mol} de $\text{CO}^3 \text{KH}$. On peut dire qu'il y aura excès de $\text{Mg Cl}^2 \cdot 6 \text{H}^2 \text{O}$ toutes les fois que le rapport du nombre des molécules de Mg Cl^2 , au nombre des molécules de $\text{CO}^3 \text{KH}$, sera plus grand que $\frac{1}{2}$.

Quant à la préparation du carbonate double, on peut

la représenter par l'équation suivante :



L'équation ci-dessus exige 1^{mol} de $\text{Mg Cl}^2.6 \text{H}^2 \text{O}$ pour 3^{mol} de $\text{CO}^3 \text{KH}$. Il y aura excès de $\text{CO}^3 \text{KH}$, comme l'indique M. Engel, quand on emploiera plus de 3^{mol} de $\text{CO}^3 \text{KH}$ pour 1^{mol} de $\text{Mg Cl}^2.6 \text{H}^2 \text{O}$. En d'autres termes, on peut dire qu'il y aura excès de $\text{CO}^3 \text{KH}$ toutes les fois que le rapport entre les nombres des molécules des sels mis en expérience sera plus grand que $\frac{3}{1}$.

En résumé, pour préparer l'un ou l'autre sel, il résulte des équations représentatives de leur formation, qu'on doit s'assujettir à l'une ou l'autre des deux conditions suivantes :

1^o Pour obtenir le $\text{CO}^3 \text{Mg}.3 \text{H}^2 \text{O}$, il faut que le rapport π du $\frac{\text{nombre de molécules de } \text{Mg Cl}^2.6 \text{H}^2 \text{O}}{\text{nombre de molécules de } \text{CO}^3 \text{KH}}$ employées soit plus grand que $\frac{1}{2}$;

2^o Pour obtenir le carbonate double, il faut que le rapport π' du $\frac{\text{nombre de molécules de } \text{CO}^3 \text{KH}}{\text{nombre de molécules de } \text{Mg Cl}^2.6 \text{H}^2 \text{O}}$ employées soit plus grand que $\frac{3}{1}$.

A ces conditions, qui résultent immédiatement de la considération des équations représentatives des réactions et qui semblent par conséquent revêtues d'un caractère rationnel, M. Engel en ajoute une autre qui n'en dérive pas et qui apparaît, par conséquent, comme purement empirique, à savoir que la concentration individuelle de la solution de chacun des deux sels doit être supérieure à 10 pour 100.

Or, il y a sûrement contradiction et comme une sorte

d'incohérence entre ces diverses conditions, car leur observation simultanée conduit à des conséquences démenties par l'expérience.

III. — DÉMONSTRATION EXPÉRIMENTALE DE L'INEXACTITUDE DES CONDITIONS PRÉCÉDENTES.

En effet, quoique vagues et par conséquent élastiques, ces conditions sont inexactes et conduisent dans la pratique à beaucoup d'insuccès, surtout en ce qui concerne la préparation du $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$. Avant d'établir les vraies conditions de préparation de ces sels, il est de toute nécessité que je prouve l'inexactitude de celles qui viennent d'être définies d'après le travail de M. Engel.

1° Conditions pour la préparation de $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$.

D'après les données antérieures, cette préparation dépend donc de trois variables : la concentration de CO^3KH , la concentration de $\text{Mg Cl}^2.6\text{H}^2\text{O}$ et l'excès du sel de Mg, que je détermine par la valeur du rapport π : ce rapport doit être plus grand que $\frac{1}{2}$ et les deux concentrations individuellement supérieures à 10 pour 100.

Prenons deux axes rectangulaires Ox et Oy (fig. 4), sur lesquels nous porterons des longueurs respectivement proportionnelles au rapport π et à la concentration de la solution de $\text{Mg Cl}^2.6\text{H}^2\text{O}$. Un point quelconque M du plan pourra définir la composition des deux solutions de bicarbonate et de sel de magnésium dont le mélange donne naissance au $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$, puisque l'ordonnée MP de ce point représente la concentration de la solution de sel de magnésium et que l'abscisse OP fait connaître le rapport des concentrations des deux solutions : la connaissance de ce rapport et de cette concentration per-

mettra de calculer la concentration de la solution de bicarbonate de potassium.

Cela étant, prenons un point O_1 (fig. 4), dont l'ordonnée est égale à la concentration 10 pour 100 et l'abscisse au rapport $\frac{1}{2}$. Si nous transportons en ce point l'origine des coordonnées, déplacées parallèlement à elles-mêmes, le nouveau système d'axes coordonnées $x_1 O_1 y_1$ limite,

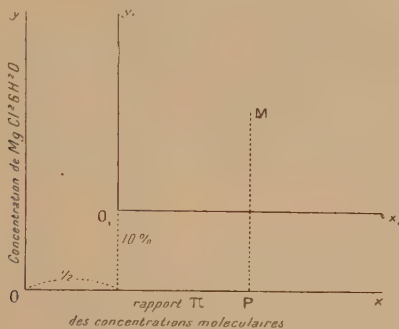


Fig. 4.

dans l'espace qui lui est intérieur, une région du plan qui devrait être (d'après les données précédentes), le *domaine exclusif* de la formation du $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$. Au contraire, l'espace compris entre l'ancien et le nouveau système d'axes coordonnés, entre xOy et $x_1 O_1 y_1$, devrait représenter un domaine où cette formation serait impossible.

Or, mes expériences ont nettement contredit cette conclusion et démontré par là même l'inexactitude, au moins partielle, des conditions admises, notamment depuis Engel, pour ce qui concerne les conditions de formation ou de non-formation du carbonate de magnésium trihydraté.

Sur la figure précédente, je ne représente pas explicitement la concentration de la solution de CO^3KH , parce

que, comme je l'ai déjà fait remarquer, cette concentration est implicitement donnée par la connaissance de la concentration de la solution de sel de Mg et du rapport π des concentrations moléculaires des deux solutions magnésienne et bicarbonatée. Si cependant on voulait la faire apparaître, elle aussi sur un graphique, il faudrait employer une figure à trois dimensions.

Au point O de la figure précédente on élèverait une perpendiculaire Oz (*fig. 5*) sur le plan xOy , et sur cet axe Oz on porterait des longueurs proportionnelles à la concentration C_b de la solution de bicarbonate. Un point quelconque de l'espace N rapporté à ces trois axes rectangulaires aurait alors sa position définie par les trois coordonnées suivantes :

$x = OP = C_m$, concentration de la solution de sel de magnésium;

$y = MP$ = rapport des concentrations moléculaires des deux solutions de sel de Mg et de CO^3KH .

$z = NM = C_b$, concentration de la solution de bicarbonate de potassium,

l'une quelconque de ces trois coordonnées étant du reste déterminée par la connaissance des deux autres.

Si alors on prend un point O_1 (*fig. 6*), dont les coordonnées soient respectivement $x = 10$ pour 100, $z = 10$ pour 100, $y = \frac{1}{2}$ et si, par ce point, on mène trois axes de coordonnées parallèles aux anciens, le nouveau système contiendrait, d'après les données de M. Engel, dans l'intérieur du trièdre $O_1 x_1 y_1 z_1$ le domaine de formation de $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$, tandis que l'espace compris entre les deux systèmes d'axes coordonnés serait une région de non-formation de ce sel. Or, on voit déjà apparaître l'incohérence logique des données dont je fais la critique, car l'ordonnée z étant nécessairement déter-

minée par la connaissance de x et de y , il s'ensuit que le nouveau système $O_1 x_1 y_1 z_1$ d'axes coordonnés ne saurait séparer exactement le domaine de formation du $\text{CO}_3 \text{Mg} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ de la région de non-formation.

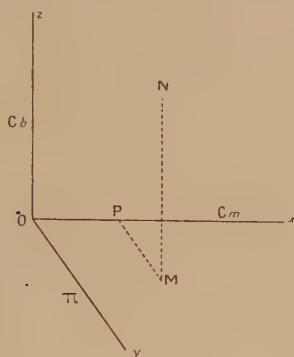


Fig. 5.

Mais cette représentation graphique à trois dimensions est inutile, puisque le graphique à deux dimensions suffit

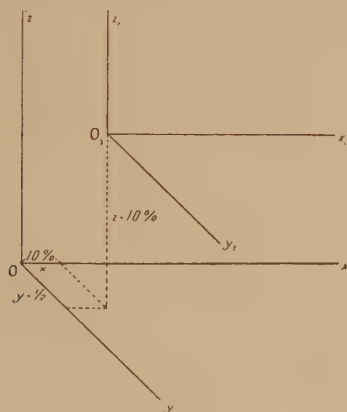


Fig. 6.

à représenter la composition initiale des deux solutions mises en réaction. Pour éviter des calculs, j'ai d'ailleurs

représenté, dans les graphiques (*fig. 7 et 8*), pour chaque expérience, la concentration du bicarbonate de potassium (chiffre entre parenthèses), à côté du numéro qui lui correspond, et ainsi les conditions de chaque expérience apparaissent explicitement.

Voici d'abord quelques expériences qui réunissent, d'après les données anciennes, toutes les conditions indiquées pour obtenir le $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ et qui cependant ne le donnent pas, mais donnent à sa place du carbonate double.

Expériences	Concentration des deux solutions.	π	Résultats.
anciennes,	supérieure	supérieur	$\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$.
personnelles.	à 10 pour 100.	à $\frac{1}{2}$.	
		pour 100.	
1.	Solution de $\text{Mg Cl}^2.6\text{H}^2\text{O}$.	80	Carbonate double.
	» de CO^3KH	12	
2.	» de $\text{Mg Cl}^2.6\text{H}^2\text{O}$.	100	»
	» de CO^3KH	25	
3.	» de $\text{Mg Cl}^2.6\text{H}^2\text{O}$.	100	»
	» de CO^3KH	28	
4.	» de $\text{Mg Cl}^2.6\text{H}^2\text{O}$.	90	»
	» de CO^3KH	15	
5.	» de $\text{Mg Cl}^2.6\text{H}^2\text{O}$.	26	»
	» de CO^3KH	13	
6.	» de $\text{Mg Cl}^2.6\text{H}^2\text{O}$.	26	»
	» de CO^3KH	13	

Ces expériences sont reportées sur le graphique de la figure 7. Le chiffre qui accompagne le point figuratif de chaque expérience correspond au numéro d'ordre du Tableau ci-dessus : il en sera toujours ainsi pour les tableaux et les graphiques qui leur correspondent (on lit entre parenthèses la concentration de la solution de CO^3KH).

Entre les deux systèmes d'axes coordonnés Oxy et O, x_1y_1 , se trouve une région dont les points corres-

pondent à des conditions de concentration des solutions de $\text{CO}^3 \text{KH}$ et de sel de Mg, ainsi que de la valeur de π qui seraient, d'après les anciennes données, incompatibles

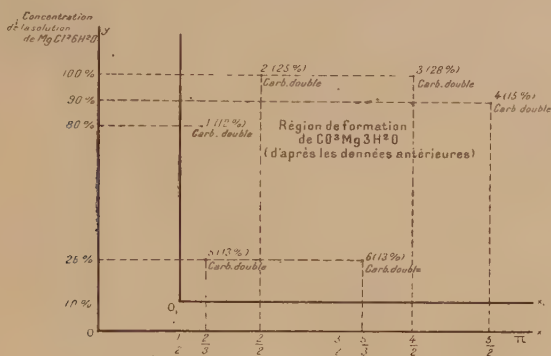


Fig. 7.

avec la formation de $\text{CO}^3 \text{Mg}.3 \text{H}^2 \text{O}$. Or, voilà des expériences dont les points figuratifs sont dans cette région et qui donnent cependant du $\text{CO}^3 \text{Mg}.3 \text{H}^2 \text{O}$. J'ai souligné, pour chaque expérience, celle des trois variables qui ne remplit pas les conditions antérieurement données et qui place le système dans la région de non-formation du $\text{CO}^3 \text{Mg}.3 \text{H}^2 \text{O}$.

On peut remarquer que ce Tableau est formé :

1° D'abord, d'expériences où une seule variable ne remplit pas les conditions imposées;

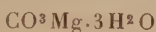
2° Puis, d'expériences où deux variables sont en opposition avec ces conditions;

3° Enfin, d'expériences où les trois variables sont dans ce cas.

Expériences.	Concentrations des deux solutions.	π .	Résultats.
7.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Solution de Mg Cl}^2 \cdot 6 \text{ H}^2 \text{ O.} \dots\dots\dots \overset{\text{pour 100.}}{13} \\ \text{» de CO}^3 \text{ KH.} \dots\dots\dots 13 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,8 \\ 2 \end{array} \right\}$	$\text{CO}^3 \text{ Mg.} 3 \text{ H}^2 \text{ O.}$
8.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Solution de Mg Cl}^2 \cdot 6 \text{ H}^2 \text{ O.} \dots\dots\dots 12 \\ \text{» de CO}^3 \text{ KH.} \dots\dots\dots 12 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,6 \\ 2 \end{array} \right\}$	»
9.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Solution de Mg Cl}^2 \dots\dots\dots 4 \\ \text{» de CO}^3 \text{ KH.} \dots\dots\dots 13 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \\ 2 \end{array} \right\}$	»
10.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Solution de Mg Cl}^2 \dots\dots\dots 4 \\ \text{» de CO}^3 \text{ KH.} \dots\dots\dots 13 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \\ 2 \end{array} \right\}$	»
11.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Solution de Mg Cl}^2 \dots\dots\dots 50 \\ \text{» de CO}^3 \text{ KH.} \dots\dots\dots 5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,5 \\ 2 \end{array} \right\}$	»
12.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Solution de Mg Cl}^2 \dots\dots\dots 20 \\ \text{» de CO}^3 \text{ KH.} \dots\dots\dots 2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,6 \\ 2 \end{array} \right\}$	»
13.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Solution de Mg Cl}^2 \dots\dots\dots 15 \\ \text{» de CO}^3 \text{ KH.} \dots\dots\dots 0,6 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,5 \\ 2 \end{array} \right\}$	»
14.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Solution de Mg Cl}^2 \dots\dots\dots 4 \\ \text{» de CO}^3 \text{ KH.} \dots\dots\dots 13 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 4 \end{array} \right\}$	»
15.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Solution de Mg Cl}^2 \dots\dots\dots 4 \\ \text{» de CO}^3 \text{ KH.} \dots\dots\dots 13 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 5 \end{array} \right\}$	»
16.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Solution de Mg Cl}^2 \dots\dots\dots 5 \\ \text{» de KO}^3 \text{ CH.} \dots\dots\dots 6,5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right\}$	»
17.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Solution de Mg Cl}^2 \dots\dots\dots 5 \\ \text{» de CO}^3 \text{ KH.} \dots\dots\dots 6,5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 2,5 \end{array} \right\}$	»
18.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Solution de Mg Cl}^2 \dots\dots\dots 5 \\ \text{» de CO}^3 \text{ KH.} \dots\dots\dots 6,5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 4 \end{array} \right\}$	»
19.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Solution de Mg Cl}^2 \dots\dots\dots 5 \\ \text{» de CO}^3 \text{ KH.} \dots\dots\dots 6,5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 5 \end{array} \right\}$	»
20.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Solution de Mg Cl}^2 \dots\dots\dots 5 \\ \text{» de CO}^3 \text{ CH.} \dots\dots\dots 6,5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 6 \end{array} \right\}$	»

De cette étude, il ressort évidemment :

1^o Qu'on n'obtient pas nécessairement du



en plaçant le système eau, sel de Mg et CO^3KH dans les conditions données jusqu'ici comme nécessaires pour l'obtention de ce sel ;

2^o Qu'on peut, au contraire, obtenir du $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ en se plaçant en dehors des conditions indiquées jusqu'ici comme nécessaires, c'est-à-dire qu'il est possible d'obtenir du $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ dans des conditions réputées antérieurement incompatibles avec la formation de ce sel.

En résumé, les concentrations des solutions magnésienne et bicarbonatée, dont le mélange doit donner le $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$, ont été jusqu'à ce jour inexactement définies, puisqu'on n'a pas toujours le sel annoncé quand les proportions respectives des trois corps : eau, sel de Mg, CO^3KH , remplissent les conditions indiquées et que, par contre, on obtient ce sel dans les cas où les conditions indiquées ne sont pas remplies.

2^o Conditions pour la préparation du carbonate double.

Étudions maintenant la valeur des conditions indiquées jusqu'à maintenant pour que le système, eau, sel de magnésium et CO^3KH , donne du carbonate double. Je rappelle que ces conditions sont :

1^o La concentration de la solution de $\text{MgCl}^2.6\text{H}^2\text{O}$ et celle de la solution de CO^3KH doivent être toutes les deux supérieures à 10 pour 100 ;

2^o Il faut opérer avec un excès de CO^3KH , ce qui aura lieu quand le rapport π' du

$$\frac{\text{nombre de molécules de } \text{CO}^3\text{KH}}{\text{nombre de molécules de } \text{MgCl}^2.6\text{H}^2\text{O}}$$

mises en expérience sera supérieur à $\frac{3}{1}$.

Prenons encore deux axes rectangulaires, sur l'axe Ox nous porterons des longueurs proportionnelles aux valeurs de π' et sur l'axe Oy des longueurs proportionnelles à la concentration de la solution de $\text{CO}^3 \text{KH}$.

Sur l'axe Ox (fig. 8), prenons pour π' une longueur égale à $\frac{3}{1}$ et menons par ce point une parallèle à l'axe Oy .

Prenons, de même, sur l'axe Oy une ordonnée égale à 10 pour 100, et menons par ce point une parallèle à l'axe Ox . Ces deux parallèles déterminent dans le plan xOy une région x, O, y , dont tous les points, et ceux-là seuls, correspondraient, d'après les données antérieures, à une composition seule capable de donner du carbonate double. Or, ici encore, mes expériences personnelles sont en contradiction avec ces données.

Ainsi, voici d'abord des expériences où le point figuratif de la composition du système est situé dans ce prétendu domaine de formation du carbonate double et où il se forme cependant du $\text{CO}^3 \text{Mg}.3 \text{H}^2 \text{O}$.

Expé- riences.	Concentration des deux solutions.	π' .	Résultats.
		pour 100	
I.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3 \text{KH} \dots\dots\dots 12 \\ \text{Mg Cl}^2.6 \text{H}^2 \text{O} \dots\dots 12 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,3 \\ 1 \end{array} \right.$	$\text{CO}^3 \text{Mg}. 3 \text{H}^2 \text{O}$
II.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3 \text{KH} \dots\dots\dots 15 \\ \text{Mg Cl}^2.6 \text{H}^2 \text{O} \dots\dots 12 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,5 \\ 1 \end{array} \right.$	$\text{CO}^3 \text{Mg}. 3 \text{H}^2 \text{O}$

Entre les deux systèmes d'axes coordonnés se trouve une région dont les points correspondent à des valeurs de π' et de la concentration de la solution de bicarbonate, qui seraient incompatibles avec la formation du carbonate double. Or, voici des expériences dont le point figuratif se trouve dans cette région et qui donnent cependant du carbonate double. Comme précédemment, j'ai souligné pour chaque expérience celle des trois variables qui ne remplit pas les conditions antérieurement fixées et qui

placent cette expérience dans la région de non-formation de carbonate double.

Expé- riences.	Concentration des deux solutions.	π' .	Résultats.
	pour 100		
III.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 12,5 \\ \text{Mg Cl}^2\text{ 6 H}^2\text{O} \dots 20 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2,5}{1} \end{array} \right\}$	carbonate double.
IV.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 25 \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 100 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{1} \end{array} \right\}$	»
V.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 27 \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 100 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{0,5}{1} \end{array} \right\}$	»
VI.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 11 \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 35 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{4} \end{array} \right\}$	»
VII.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 11 \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 35 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{5} \end{array} \right\}$	»
VIII.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 14 \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 14 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{3} \end{array} \right\}$	»
IX.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 14 \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 14 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} \end{array} \right\}$	»
X.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 13 \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 13 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{3} \end{array} \right\}$	»
XI.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 13 \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 13 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1,5}{1} \end{array} \right\}$	»
XII.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 13 \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{7}{1} \end{array} \right\}$	»
XIII.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 13 \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{9}{1} \end{array} \right\}$	»
XIV.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 20 \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 6 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{8}{1} \end{array} \right\}$	»
XV.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 4 \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 40 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1,1}{1} \end{array} \right\}$	»
XVI.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 13 \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 9 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{1} \end{array} \right\}$	»

Expé- riences.	Concentration des deux solutions.	π' .	Résultats.
XVII....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots \overset{\text{pour 100}}{13} \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 9 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1,25}{1} \end{array} \right\}$	carbonate double.
XVIII...	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 15 \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2,6}{1} \end{array} \right\}$	»
XIX.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 15 \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2,3}{1} \end{array} \right\}$	»
XX.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 15 \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1,5}{1} \end{array} \right\}$	»
XXI.....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 12 \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2,5}{1} \end{array} \right\}$	»
XXII....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 12 \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{3,5}{1} \end{array} \right\}$	»
XXIII...	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 6,3 \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 6,6 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1,2}{1} \end{array} \right\}$	»
XXIV...	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 6,5 \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 6 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1,4}{1} \end{array} \right\}$	»
XXV....	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3\text{KH} \dots\dots 6,5 \\ \text{Mg Cl}^2 \dots\dots 6 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1,6}{1} \end{array} \right\}$	»

Sur la figure 8 sont reportées les expériences des Tableaux précédents.

Les lettres *c. d.* sont une abréviation de carbonate double.

Les numéros des expériences correspondent au Tableau de la page précédente et le chiffre entre parenthèses indique la concentration de la solution magnésienne.

De cette étude, comme de celle de la préparation de $\text{CO}^3 \text{Mg}.3 \text{H}^2 \text{O}$, il ressort évidemment :

1° Qu'on n'obtient pas nécessairement du carbonate

double en plaçant le système, eau, sel de Mg, CO^3KH , dans les conditions indiquées jusqu'ici;

2° Qu'on peut facilement en obtenir en se plaçant en dehors de ces conditions.

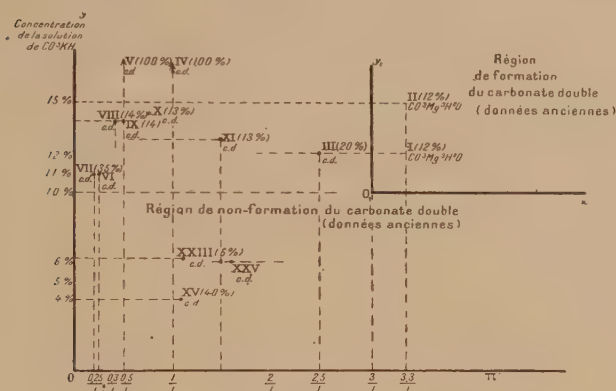


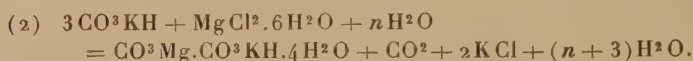
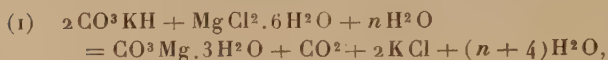
Fig. 8.

L'analyse d'un certain nombre des précipités salins obtenus dans les préparations précédentes se trouve à la fin de la deuxième Partie de ce travail.

IV. — L'ÉTUDE DE CETTE PRÉPARATION EST A REFAIRE.

L'action du CO^3KH sur les sels solubles de Mg est cependant un mode excellent de préparation, soit du $\text{CO}^3\text{Mg} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, soit du carbonate double comme on le verra par la suite de ce travail. Mais l'étude que je viens de faire, les résultats auxquels elle conduit montrent qu'il faut reprendre à pied d'œuvre la détermination des conditions de formation de ces deux carbonates. Pour cela, j'ai fait table rase des données antérieures sur cette préparation, même de celles qui se présentent avec une apparence rationnelle, c'est-à-dire

que j'ai même ignoré systématiquement les équations de réaction que je rappelle ici.



Les paragraphes qui précèdent montrent évidemment que le seul usage qu'on peut faire de ces formules est le suivant : quand on obtient du carbonate double, les quantités qui ont réagi sont en proportions conformes à l'équation (2), de même pour le $\text{CO}^3 \text{Mg}.3 \text{H}^2 \text{O}$ avec l'équation (1). Mais il ne faut pas y chercher les conditions dans lesquelles on aura, avec les mêmes sels générateurs, la réaction (1) ou la réaction (2) : elles ne les donnent pas. Ainsi quand on emploie moins de 3^{mol} de $\text{CO}^3 \text{KH}$ pour 1^{mol} de chlorure de Mg, on pourrait être tenté de croire, en vertu de l'équation (2), qu'on ne saurait obtenir du carbonate double et que, par suite, le précipité salin qui se forme doit être nécessairement du $\text{CO}^3 \text{Mg}.3 \text{H}^2 \text{O}$; or, on a vu (dans le Tableau de la page 41) qu'une pareille prévision serait démentie par l'expérience.

D'une façon générale, un opérateur qui, connaissant les poids respectifs de $\text{CO}^3 \text{KH}$, de sel de Mg et d'eau, mis à sa disposition, voudrait déduire des équations (1) et (2) la prévision du carbonate, simple ou double, qui doit apparaître, cet opérateur se verrait souvent déçu par l'événement. C'est que, dans chaque cas particulier, indépendamment de la double décomposition que traduisent les équations (1) et (2), il se produit une autre réaction qui se superpose à la première. Cette réaction parasite n'est autre que la réaction renversable étudiée par M. Engel, à savoir, suivant les cas, la combinaison du carbonate de Mg formé avec le bicarbonate de potassium de la solution génératrice ou bien, inversement, la décomposition

du carbonate double par l'eau de la solution. Là est évidemment la cause de la perturbation qui déjoue les prévisions tirées de la seule considération des équations (1) et (2). On voit donc que, rien en définitive, ne peut nous renseigner *a priori* sur la nature du carbonate qui doit se précipiter par le mélange des deux solutions salines. Nous sommes à cet égard dans une ignorance complète, et cette ignorance ne peut être évidemment dissipée que par une étude expérimentale, aussi minutieuse que possible, des conditions de formation de l'un ou de l'autre carbonate.

La représentation des mélanges ternaires de W. Gibbs.

J'ai donc abandonné toute espèce d'hypothèse pour m'attacher à des données purement expérimentales.

La première constatation expérimentale qu'on peut faire sur la préparation que j'étudie, c'est qu'elle met en jeu trois corps : un sel soluble de Mg, du $\text{CO}^3 \text{KH}$ et de l'eau. L'eau n'est pas seulement un support pour les sels qu'elle dissout, elle participe aussi à la réaction, puisque dans les deux cas possibles, qu'il se forme du carbonate double ou du carbonate simple, le carbonate est toujours hydraté.

Dans ces conditions, on peut aborder l'étude de la formation de ces carbonates par une méthode imaginée par W. Gibbs, pour la représentation des mélanges ternaires. Cette méthode est basée sur une propriété du triangle équilatéral. Dans ce triangle la somme des distances, de tout point intérieur aux trois côtés, est constante et égale à la hauteur. Cette propriété permet de représenter la composition centésimale d'un mélange ternaire absolument quelconque.

Soit, par exemple, le mélange aqueux de $\text{CO}^3 \text{KH}$ et de $\text{MgCl}^2.6 \text{H}^2 \text{O}$ que j'étudie. Il est formé de trois corps,

$\text{CO}^3 \text{KH}$, Mg Cl^2 anhydre et eau, qui prennent part tous les trois à la réaction. Chaque mélange que je mettrai en expérience renfermera, dans 100^g, des poids divers de ces trois corps; ces poids divers indiqueront respectivement le pourcentage de chacun de ces corps dans le mélange. Or, voici comment on peut les représenter par la méthode de W. Gibbs.

Prenons la hauteur du triangle égale à 100 unités de longueur. Sur la hauteur AH_1 (*fig. 6*) relative au côté BC , portons à partir de BC le pourcentage de l'eau. Sur la hauteur BH_2 , à partir de AC , le pourcentage de $\text{CO}^3 \text{KH}$; sur la hauteur CH_3 , à partir de AB , le pourcentage de Mg Cl^2 supposé anhydre (l'eau du chlorure de Mg ordinaire s'ajoute à l'eau dans laquelle on le met en solution).

Un point intérieur tel que M représentera un système de composition bien déterminée. Sa distance au côté BC donnera le pourcentage de l'eau qu'il contient; sa dis-

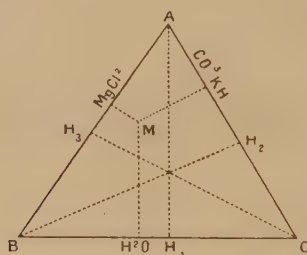


Fig. 9.

tance au côté AB le pourcentage de Mg Cl^2 anhydre et sa distance au côté AC le pourcentage de $\text{CO}^3 \text{KH}$. La somme de ces distances est égale à 100 comme la somme des pourcentages. On peut tracer d'avance, comme je l'ai fait (*fig. 16*), un réseau de droites équidistantes, parallèles à chaque côté, et dont les distances mutuelles représentent un certain nombre d'unités. Il est plus facile alors

de placer le point représentatif de chaque système, car on est dispensé d'élever chaque fois les trois hauteurs.

Tous les mélanges possibles de ces trois corps sont donc représentables sur cette figure plane. En d'autres termes, quels que soient les poids π de $\text{CO}^3 \text{ KH}$, π' de Mg Cl^2 anhydre et p de l'eau, on peut toujours trouver à l'intérieur du triangle équilatéral un point, et un seul, dont les distances aux trois côtés mesurent respectivement les proportions centésimales de ces trois corps dans leur mélange. Mais à cette possibilité géométrique ne correspond pas toujours une *possibilité physique*, car il faut évidemment que le mélange ternaire forme une solution et que, par suite, le poids p d'eau soit assez grand pour dissoudre les poids π et π' des deux sels. Établissons donc la relation qui doit exister entre les poids π , π' et p pour que cette dissolution soit possible.

Il est essentiel de remarquer que les poids π et π' sont absolument quelconques et non pas des poids correspondants, comme ceux qu'on déduit d'une équation chimique.

V. — ÉTABLISSEMENT MATHÉMATIQUE DES CONDITIONS DE POSSIBILITÉ PHYSIQUE DES MÉLANGES POUVANT DONNER LES DEUX CARBONATES.

On peut imaginer deux manières de préparer le mélange générateur des deux carbonates :

1^o On dissout isolément le $\text{CO}^3 \text{ KH}$ et le $\text{Mg Cl}^2 . 6 \text{ H}^2 \text{ O}$ et l'on mélange les solutions ainsi obtenues;

2^o On dissout simultanément les deux sels dans la quantité d'eau nécessaire.

Je traiterai séparément les deux cas.

1° Dissolution isolée des deux sels.

A. — FORMULE MATHÉMATIQUE REPRÉSENTATIVE.

Si l'unité de poids de $\text{CO}^3 \text{KH}$ exige pour se dissoudre un poids d'eau égal à k , le poids π de ce sel exigera un poids d'eau au moins égal à $k\pi$. De même, si l'unité de poids de Mg Cl^2 supposé anhydre exige pour se dissoudre un poids d'eau égal à k' , le poids π' de ce sel exigera un poids d'eau au moins égal à $k'\pi'$. Il faut donc, pour dissoudre *isolément* les deux sels, un poids d'eau p supérieur ou au moins égal à $k\pi + k'\pi'$, $p \geq k\pi + k'\pi'$.

B. — SIGNIFICATION DES CONSTANTES.

Les constantes k et k' sont en relation simple avec les coefficients de solubilité des corps correspondants. Si, en effet, l'unité de poids de $\text{CO}^3 \text{KH}$ exige, pour se dissoudre, un poids minimum d'eau égal à k et si C est le poids maximum de $\text{CO}^3 \text{KH}$ soluble dans l'unité de poids d'eau, on a la proportion

$$\frac{1^{\text{re}} \text{ de } \text{CO}^3 \text{KH}}{k} = \frac{C}{1^{\text{re}} \text{ d'eau}};$$

d'où

$$k = \frac{1}{C}.$$

On a de même

$$k' = \frac{1}{C'}.$$

La relation précédente devient donc

$$p \geq \frac{1}{C} \pi + \frac{1}{C'} \pi'.$$

Par définition, le poids maximum d'un corps soluble dans l'unité de poids d'eau est son coefficient de solubilité dans ce liquide. C et C' sont donc les coefficients de

solubilité respectifs de CO^3KH et MgCl^2 dans l'eau.

Dans le cas supposé, où chaque sel est dissous dans l'eau, isolément, les coefficients C et C' ont, comme on sait, une valeur bien déterminée pour une pression et une température données, valeur qu'on trouve dans les Ouvrages spéciaux, mais il ne faut pas perdre de vue qu'il n'en est pas ainsi quand plusieurs sels se trouvent ensemble dans une même solution. J'insiste un peu sur cette question en raison de son importance pour la suite de ce travail.

Quand on dissout un solide dans un liquide, par exemple un sel dans l'eau, l'expérience montre que le liquide se refuse à dissoudre au delà d'un certain poids du solide, et que l'excès de ce solide demeure indissous au contact de la solution qui est alors dite *saturée*. L'expérience montre, en outre, que la solution saturée possède une concentration déterminée, toujours la même pour une même température et pour une même pression, mais variable avec elles. Ces faits sont du reste conformes à la règle des phases, car un système formé par un corps solide et par un corps liquide compte deux composants indépendants, à savoir ces deux corps eux-mêmes, et il est partagé en deux phases, la phase liquide que constitue la solution saturée et la phase solide que constitue l'excès du corps demeuré indissous. Un tel système est donc bivariant et possède deux degrés de liberté. Si donc on fixe la température et la pression, la composition de la phase liquide, c'est-à-dire la concentration de la solution saturée, se trouve par là nettement déterminée. Cette détermination est *en général* unique, d'après ce que nous apprend l'expérience ⁽¹⁾, et l'on donne le nom de

(1) Je dis *en général*, parce que la théorie laisse parfaitement prévoir la possibilité de déterminations multiples. Je me contente de signaler ici cette possibilité sur laquelle j'insisterai plus longuement à propos de l'étude de la réaction d'Engel, dans la troisième Partie, p. 183.

coefficient de solubilité au nombre qui mesure la concentration de la solution saturée. D'après ce qui précède, ce nombre doit varier avec la température et la pression, ce qui est confirmé par des faits bien connus de tous.

C. — DISCUSSION DE LA FORMULE MATHÉMATIQUE
ET REPRÉSENTATION GÉOMÉTRIQUE.

La relation

$$(1) \quad p \geq \frac{1}{C} \pi + \frac{1}{C'} \pi'$$

exprime donc la condition pour que le poids p d'eau, dont on dispose suffise à dissoudre les poids π et π' de CO^3KH et de Mg Cl^2 qui sont donnés, C et C' représentant les coefficients de solubilité des deux sels. Après avoir dissous isolément les deux sels, on mélange les solutions aqueuses obtenues pour produire la double décomposition.

En opérant ainsi avec des poids π et π' de sels, il est impossible d'abaisser le poids de l'eau au-dessous de la plus petite valeur compatible avec l'inégalité (1).

Cette inégalité marque donc la limite qui sépare la possibilité de l'impossibilité d'une dissolution isolée, mais complète, des deux sels dans l'eau. C'est la relation qui doit exister entre les poids des trois corps pour qu'on puisse les faire entrer intégralement dans le mélange générateur de l'un ou de l'autre carbonate.

Le poids d'eau à la fois nécessaire et suffisant pour dissoudre séparément les poids π et π' des deux sels est donc donné par l'équation

$$p = \frac{1}{C} \pi + \frac{1}{C'} \pi',$$

condition limite qui conduit à une représentation géométrique intéressante. Soit, à l'intérieur d'un triangle équilatéral (*fig. 10*), un point M figuratif de la composition

d'un mélange des trois corps considérés, mélange formé des poids π , π' et p et satisfaisant à la relation précédente. Par construction, les perpendiculaires MP, MR et MQ sont

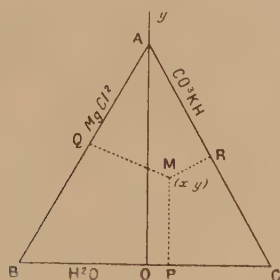


Fig. 10.

respectivement proportionnelles à p , π et π' . Comme l'équation précédente est homogène en p , π et π' , nous pouvons y remplacer ces poids par les quantités proportionnelles MP, MR, MQ, ce qui donne la relation

$$MP = \frac{1}{C} MR + \frac{1}{C'} MQ,$$

telle est la condition limite de possibilité.

Le lieu géométrique des points tels que M forme donc une ligne qui séparera, à la partie inférieure du triangle équilatéral, une zone que j'appellerai *inactive*, zone dont les divers points répondent à des proportions respectives des trois corps non intégralement utilisables. Il faut maintenant déterminer ce lieu géométrique.

Prenons pour axe des abscisses le côté BC et pour axe des ordonnées la hauteur du triangle équilatéral. Appelons $2a$ le côté et h la hauteur.

Si x et y sont les coordonnées du point M, on a

$$MP = y;$$

$$MR = - \frac{\frac{x}{a} + \frac{y}{h} - 1}{\sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{h^2}}} = - \frac{h}{2} \left(\frac{x}{a} + \frac{y}{h} - 1 \right)$$

et

$$MQ = -\frac{h}{2} \left(-\frac{x}{a} + \frac{y}{h} - 1 \right).$$

L'équation du lieu est donc

$$y = -\frac{h}{2C} \left(\frac{x}{a} + \frac{y}{h} - 1 \right) - \frac{h}{2C'} \left(-\frac{x}{a} + \frac{y}{h} - 1 \right).$$

C'est l'équation d'une droite qu'on peut écrire

$$\frac{h}{2a} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C'} \right) x + \left(\frac{1}{2C} + \frac{1}{2C'} + 1 \right) y - \frac{h}{2} \left(\frac{1}{C} + \frac{1}{C'} \right) = 0.$$

en remplaçant h par sa valeur $a\sqrt{3}$ (puisque $4a^2 = a^2 + h^2$), il vient

$$\frac{\sqrt{3}}{2} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C'} \right) x + \left(\frac{1}{2C} + \frac{1}{2C'} + 1 \right) y - \frac{a\sqrt{3}}{2} \left(\frac{1}{C} + \frac{1}{C'} \right) = 0.$$

Il serait facile de déterminer les points où cette droite rencontre les axes de coordonnées, mais ces points ne présentent aucun intérêt. Il vaut mieux chercher les points d'intersection de la droite avec les côtés AB et BC du triangle équilatéral. L'intersection avec AB est définie par la relation

$$MP = \frac{1}{C} MR,$$

puisque alors $MQ = 0$, et comme, en raison de la similitude des triangles rectangles MBP et MAR (*fig. 11*), on a

$$\frac{MP}{MR} = \frac{MB}{MA},$$

il en résulte que le point M de la figure ci-après (*fig. 11*) est déterminé par la relation

$$\frac{MB}{MA} = \frac{1}{C}.$$

Il partage donc la droite AB en deux segments dans le

rapport de 1 à C, c'est-à-dire dans le rapport de 1 à 0,25 à la température de 15° (soit sensiblement 4 à 1). Le point M est donc environ au cinquième de AB à partir de A. On

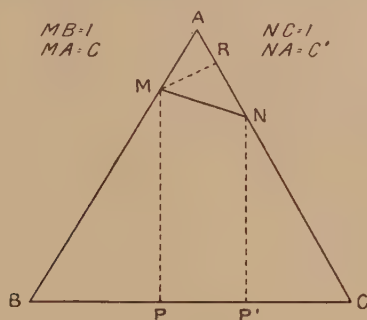


Fig. 11.

verrait de même que le lieu coupe le côté AC en un point N qui divise cette droite en deux segments CN et NA dans le rapport de 1 à C', c'est-à-dire dans le rapport de 1 à 0,42: soit approximativement de 5 à 2. Le point N est donc approximativement aux $\frac{2}{7}$ de la longueur du côté AC à partir du sommet A. La droite MN est donc complètement définie. D'après ce qui a été dit précédemment, cette droite sépare à 15° et à 760^{mm} la zone inactive MNCB de la zone active AMN dans l'intérieur de laquelle peuvent se former soit du carbonate double, soit du carbonate simple. Il restera maintenant à déterminer quels sont, dans la zone active, les domaines respectifs de formation des deux carbonates.

D. — DÉPLACEMENT DE LA FRONTIÈRE MN SOUS L'INFLUENCE DES CHANGEMENTS DE TEMPÉRATURE ET DE PRESSION.

La ligne frontière que nous venons de tracer entre la zone active et la zone inactive se déplace par les changements de température et de pression, puisque la position des points M et N est déterminée par la valeur des

coefficients de solubilité C et C'. Il serait intéressant d'étudier ces déplacements; malheureusement cette étude est rendue presque impossible par l'insuffisance actuelle de nos connaissances sur les modifications que les variations de température et de pression impriment à la solubilité des corps. Voyons cependant ce qu'on peut dire à cet égard.

Étudions d'abord l'influence de la température. Les mesures thermochimiques de Berthelot nous ont appris que le bicarbonate de potassium se dissout dans l'eau avec absorption de chaleur, d'où il résulte, d'après la loi de Van 't Hoff, que la solubilité de ce sel dans l'eau doit augmenter par l'élévation de température, ce qui est du reste conforme avec les mesures directes de Poggiale. Par conséquent, puisque le coefficient de solubilité C augmente avec la température, il s'ensuit, d'après la relation

$$\frac{NB}{NA} = \frac{1}{C},$$

que la longueur du segment NA augmente par rapport à celle du segment NB et que, par suite, l'accroissement de la température a pour effet d'abaisser le point N sur le côté AB.

Pour ce qui concerne le chlorure de magnésium anhydre, les mesures thermochimiques de Thomson ⁽¹⁾ nous apprennent qu'il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur. Par conséquent, sa solubilité doit diminuer par l'élévation de température. Ce fait est confirmé par l'observation directe, car Engel ⁽²⁾ indique qu'à 0°, 100 parties d'eau dissolvent 52,2 parties de Mg Cl² anhydre, tandis qu'il résulte des nombres donnés par Moissan qu'à la température d'ébullition de la solution

⁽¹⁾ *Journal für praktische Chemie*, t. I.

⁽²⁾ *Bulletin de la Société chimique*, 2^e série, t. XLVII, 1887, p. 381.

saturée elles n'en dissolvent plus que 30. Donc puisque le coefficient de solubilité C' diminue par l'accroissement de la température, il en résulte, en vertu de la relation

$$\frac{MB}{MA} = \frac{1}{C'},$$

que le segment MA diminue par rapport au segment MB et que, par conséquent, le point M se rapproche du sommet.

En résumé, l'accroissement de la température, à partir de la température ordinaire, aura pour résultat d'imprimer à la frontière MN une sorte de mouvement de bascule, abaissant le point N et élevant le point M.

Quelle sera maintenant, sur la position de cette frontière, l'influence des changements de pression. Ici encore nous ne sommes pas mieux renseignés que pour la température. Il faudrait savoir, pour chacun des deux sels en question, s'il se dissout dans l'eau, à la pression ordinaire avec augmentation ou diminution de volume : la loi de Le Chatelier permettrait alors de dire si sa solubilité augmente ou diminue par l'accroissement de la pression. Or, nous n'avons trouvé de renseignements de cet ordre que sur le chlorure de magnésium anhydre. Braun, en effet, cite incidemment ⁽¹⁾ ce sel parmi ceux qui se dissolvent dans l'eau avec augmentation de volume. D'où cette conclusion, en vertu de la loi qui vient d'être rappelée, que sa solubilité doit diminuer par l'accroissement de pression. Dans ce cas, tout comme pour l'accroissement de la température, le point M doit se rapprocher du sommet A.

Pour ce qui concerne le bicarbonate de potassium, nous avons trouvé dans le *Traité de Chimie minérale* de Moissan des données numériques qui nous ont permis d'établir par le calcul que ce sel doit se dissoudre dans l'eau avec dimi-

(1) *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. I, 1887, p. 272.

nution de volume. En effet, sous la pression ordinaire et à la température de $+ 10^{\circ}$, les mesures de Poggiale nous apprennent que l'unité de poids d'eau dissout 0,2333 de $\text{CO}^3 \text{KH}$ en formant une solution saturée dont le poids total est par conséquent égal à 1,2333. D'autre part, le volume occupé dans ces conditions par l'unité de poids d'eau est égal à $\frac{1}{0,99988}$ et le volume occupé par le poids de 0,2333 de $\text{CO}^3 \text{KH}$ est égal à $\frac{0,2333}{2,158}$, le dénominateur étant, dans chacune de ces fractions, la densité du corps correspondant. Par suite, le volume total de la solution saturée serait, si la dissolution se fait sans changement de volume, égal à la somme

$$\frac{1}{0,99988} + \frac{0,2333}{2,158} = 1,107.$$

Dans ce cas, la densité de la solution saturée serait égale à

$$\frac{1,2333}{1,107} = 1,113.$$

Or, la mesure directe de la densité d'une solution saturée de $\text{CO}^3 \text{KH}$ à $+ 10^{\circ}$ a fourni à Anthon (1) un nombre plus fort 1,536, ce qui indique qu'il y a contraction au moment de la dissolution. Il s'ensuit, d'après la loi de Le Chatelier, que la solubilité de $\text{CO}^3 \text{KH}$ dans l'eau doit augmenter par l'accroissement de la pression et que, par suite, la position du point N doit s'abaisser le long de AC.

En résumé, l'accroissement de la pression imprime à la frontière MN exactement le même mouvement de bascule que l'accroissement de la température. Mais il importe de ne pas perdre de vue que ce résultat n'est valable que pour les températures et les pressions qui ne sont pas très éloignées de leurs valeurs ordinaires. Car il peut se faire

(1) *Chemisches Centralblatt*, 1861, p. 630.

que le sens du changement de volume ou celui du phénomène thermique accompagnant la dissolution se renversent à un moment donné. Les conclusions précédentes devraient être alors en quelque sorte retournées et le sens du déplacement de la ligne frontière se trouverait en quelque sorte modifié en conséquence.

REMARQUE.

Une observation qui se présente immédiatement à l'esprit, c'est que la zone inactive du triangle équilatéral est singulièrement étendue au regard de la zone active. Il y a lieu de se demander si l'on ne pourrait pas, par une modification convenable du mode opératoire, réduire l'importance de cette zone inactive.

Une remarque va nous mettre sur la voie d'une modification, qui serait effectivement possible dans le cas général où l'on se proposerait de dissoudre deux sels absolument quelconques, mais incapables de réagir l'un sur l'autre en solution aqueuse pour donner un précipité. En effet, quand deux solutions salines saturées, préparées isolément, sont mêlées l'une à l'autre, le mélange n'est plus saturé ni de l'un, ni de l'autre sel, et la masse d'eau présente dans le mélange est alors plus que suffisante pour tenir en dissolution les deux sels. Il y a donc, à partir de ce moment, une fraction d'eau surabondante dont on peut imaginer le départ et qu'on pourrait par exemple chasser par évaporation, sans provoquer le dépôt de l'un ou de l'autre sel. La fraction d'eau restante représenterait alors la quantité de ce liquide qui eût été exactement nécessaire et suffisante pour dissoudre simultanément les deux sels. Il faut donc, pour être complet, étudier maintenant le cas d'une dissolution *simultanée* des deux sels, tout en faisant remarquer que cette étude théorique ne correspond pas à la marche pratique que

j'ai suivie, puisque, dans le cas présent, la dissolution simultanée des deux sels pourrait avant son achèvement être troublée par le commencement de la double décomposition. Le mode opératoire que j'ai suivi, dissolution séparée, me paraît le seul qu'on puisse employer habituellement et alors il est impossible d'employer un poids d'eau inférieur à celui qui est donné par l'équation que je viens d'étudier. Cependant il faut examiner aussi le cas de la dissolution simultanée, car il est possible d'opérer de cette manière aux basses températures où les réactions sont lentes.

2^e Dissolution simultanée des deux sels.

A. — FORMULE MATHÉMATIQUE.

Pour opérer par dissolution simultanée, on réunirait, par exemple, dans un même vase les poids π et π' des deux sels ($\text{CO}_3 \text{KH}$ et MgCl^2) sur lesquels on veut opérer, puis on ajouterait de l'eau jusqu'à dissolution. Il est bien entendu qu'on arrête l'addition d'eau juste à l'instant où s'achève la dissolution du mélange salin. En pareil cas, un des deux sels achève de se dissoudre avant l'autre, et le poids d'eau nécessaire et suffisant pour dissoudre le dernier sel serait *a fortiori* suffisant pour dissoudre le premier. Alors la condition de possibilité se simplifie en se diversifiant.

En effet, deux cas peuvent se présenter.

Premier cas. — Le bicarbonate de potassium achève de se dissoudre le premier : cela veut dire que le poids d'eau $\frac{\pi}{C}$ juste suffisant pour dissoudre le poids π de bicarbonate de potassium est inférieur au poids $\frac{\pi'}{C}$, juste suffisant pour dissoudre le poids π' de MgCl^2 . C représente le poids de bicarbonate que dissout l'unité de poids d'eau

dans les conditions actuelles : C' représente le poids de chlorure de Mg anhydre que dissout l'unité de poids d'eau dans ces conditions qui sont, pour ce sel et pour lui seul, les conditions de saturations. On doit donc avoir alors

$$\frac{\pi}{C} < \frac{\pi'}{C'}.$$

En pareil cas, il suffit que le poids de l'eau disponible soit supérieur ou au moins égal à $\frac{\pi'}{C'}$ pour que cette masse d'eau suffise à dissoudre les poids π et π' donnés des deux sels. La condition de possibilité s'exprime ici par la relation

$$p \geq \frac{\pi'}{C'}.$$

Deuxième cas. — C'est le chlorure de Mg qui achève le premier de se dissoudre. En ce cas, par un raisonnement calqué sur le précédent, on établirait que la condition de possibilité est

$$p \leq \frac{\pi}{C}.$$

C représente ici le poids de bicarbonate de potassium que dissout l'unité de poids d'eau dans les conditions actuelles qui sont, pour ce sel et pour lui seulement, celles de la saturation.

Il importe de préciser la signification de ces coefficients C et C' qui n'ont plus du tout, comme on va le voir, la même valeur que dans le cas de la dissolution isolée.

B. — SIGNIFICATION DES COEFFICIENTS C ET C' .

Quand on dissout simultanément deux sels dans une même masse d'eau de façon à former une solution saturée des deux sels à la fois, on a un système qui est formé de trois composants indépendants (le liquide et les deux

solides), et qui est partagé en trois phases (une phase liquide : la solution saturée, et deux phases solides : les deux sels en excès). Ce système est donc bivariant, et par suite la fixation de la température et de la pression suffit à déterminer la composition de la phase liquide, c'est-à-dire la concentration de la solution par rapport à chacun des deux sels considérés. Ainsi l'unité de poids d'eau saturée à la fois des deux sels contiendra des poids respectifs C et C' de ces sels qui seront bien déterminés pour une température et pour une pression données.

Mais il faut remarquer que ces coefficients C et C' n'auront plus ici la même valeur que si les deux sels étaient dissous chacun isolément, car dans la dissolution simultanée, on n'a plus affaire au même système que dans la dissolution isolée de l'un et de l'autre d'entre eux, et par suite la concentration de la solution, déterminée en fonction de la température et de la pression, ne saurait être la même. L'expérience confirme qu'il en est bien ainsi : les coefficients de solubilité de deux sels dissous simultanément dans l'eau sont différents des coefficients de ces sels dissous isolément. L'expérience apprend en outre, ce que la règle des phases laissait ignorer, que cette coexistence de deux (ou de plusieurs) sels dans la même solution a pour effet, en général, de diminuer la solubilité de chacun d'eux.

Cette modification de la solubilité d'un sel par la présence d'un autre dissous dans la même solution, se fait également sentir, même lorsque le second sel ne sature pas la liqueur. Si, en effet, nous considérons un liquide tel que l'eau tenant en dissolution deux sels, dont un seul sature la solution et l'autre ne la sature pas, nous sommes en présence d'un système formé de trois composants indépendants et partagé cette fois en deux phases seulement (la solution et l'excès solide du sel saturant), c'est-à-dire d'un système trivariant. Il ne suffit donc plus ici,

comme précédemment, de fixer la température et la pression du système, pour fixer par là même la composition de la solution. Il faut en outre fixer une troisième grandeur, par exemple la proportion du sel non saturant, si l'on veut fixer la concentration du sel saturant dans la liqueur. Cette concentration est donc éminemment variable, pour une même température et pour une même pression, avec la proportion de sel qui l'accompagne dans la solution. Ici donc le coefficient de solubilité du sel saturant n'a plus une valeur constante pour une même température et pour une même pression; et, par suite, la notion du coefficient de solubilité n'a plus à vrai dire aucune raison d'être, puisqu'elle ne désigne plus qu'une grandeur essentiellement variable, et non une constante physique fixe et déterminée.

C. — ÉTUDE MATHÉMATIQUE ET REPRÉSENTATION GÉOMÉTRIQUE.

Les considérations précédentes diminuent beaucoup l'intérêt que peut présenter l'étude mathématique des formules qui viennent d'être établies. Nous la bornerons aux remarques suivantes :

Premier cas. — Le $\text{CO}^3 \text{KH}$ se dissout le premier :

Dans ce cas, le poids d'eau disponible doit être supérieur ou au moins égal à $\frac{\pi'}{C'}$, poids d'eau nécessaire et suffisant pour dissoudre le chlorure de Mg : $p \geq \frac{\pi'}{C'}$. A la limite on a donc

$$p = \frac{\pi'}{C'}.$$

C' représente le coefficient de solubilité de MgCl^2 , tel qu'il est modifié par la présence d'un certain poids de $\text{CO}^3 \text{KH}$, coefficient essentiellement variable avec la proportion de ce dernier sel. La loi de cette variation nous est

complètement inconnue. Nous savons seulement par l'expérience que sa valeur est, dans presque tous les cas, inférieure au coefficient de solubilité proprement dit.

On ne peut donc pas établir d'une façon exacte la forme de la ligne frontière, mais elle passe certainement par les points B et T (*fig. 12*). Elle passe en effet, par le point T

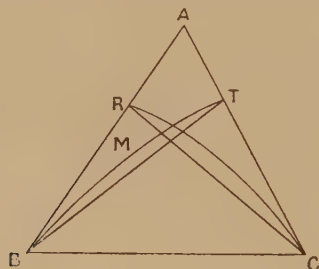


Fig. 12.

car si la proportion de $\text{CO}^3 \text{KH}$ dans la solution devient infiniment petite, c'est-à-dire, si l'on considère un point de la ligne frontière infiniment voisin du côté AC, la valeur de C' tendra vers le coefficient de solubilité de MgCl^2 en solution isolée et la ligne frontière tendra vers le point T. Cette ligne passe aussi par le sommet B, car la valeur de C' , quelles que soient ses variations, ne peut jamais devenir nulle ni infinie; par suite, aucun des termes du rapport ne peut s'annuler isolément : ils ne peuvent que s'annuler simultanément, ce qui a lieu au point B. Remarquons du reste que, dans la réalité, le point B ne sera jamais atteint, puisque cette position limite correspondrait à une absence totale d'eau et de MgCl^2 dans le système, qui se trouverait réduit ainsi au seul $\text{CO}^3 \text{KH}$.

Ainsi la ligne frontière ne peut se terminer, ni sur le côté BC (absence d'eau), ni sur le côté AB (absence de MgCl^2). Donc en définitive cette frontière passe certainement par les points B et T.

Quant à sa forme exacte voici tout ce que nous pouvons

en conjecturer. D'après l'équation $p = \frac{\pi'}{C'}$, si C' avait la valeur constante du coefficient de solubilité de Mg Cl^2 , la ligne frontière serait la droite BT; mais l'expérience nous apprend que les vapeurs de C' sont constamment inférieures à celles de ce coefficient; il en résulte, d'après l'équation précédente, que les valeurs de p sont constamment supérieures aux valeurs qui correspondent à la ligne droite BT. La frontière doit vraisemblablement avoir une forme telle que la courbe BMT, c'est-à-dire constituer un arc de courbure inconnue, sous-tendu par la corde BT.

Deuxième cas. — Le sel de Mg achève de se dissoudre le premier.

Des considérations analogues nous conduiraient à une frontière ayant comme forme probable l'arc de courbe CR.

VI. — ÉTUDE DES CONDITIONS DE FORMATION DES DEUX CARBONATES.

Après avoir ainsi délimité ce que j'ai appelé la *région inactive* du triangle, celle dont les points correspondent à des mélanges irréalisables à l'état de solution complète, et avoir ainsi nettement séparé cette région de celle qu'on peut appeler *active* et dont les points répondent à des mélanges réalisables à l'état de dissolution complète, il faut maintenant déterminer, dans cette dernière région, le domaine réservé à la formation du carbonate double et le domaine réservé à la formation du carbonate simple $\text{CO}^3 \text{Mg} \cdot 3 \text{H}^2 \text{O}$.

J'ai déjà fait remarquer que la production de l'un ou de l'autre des deux précipités n'est jamais instantanée; la précipitation ne commence qu'un temps plus ou moins long après le mélange des deux solutions de $\text{CO}^3 \text{KH}$ et de sel soluble de Mg, quelquefois après 3 ou 4 heures, et même

après plusieurs jours. Ainsi la formation des deux carbonates est indépendante de la manière dont on fait le mélange. Il suffit par conséquent, pour définir les conditions de formation de l'un ou de l'autre précipité, d'établir entre quelles limites peut varier pour chacun d'eux la composition du mélange ternaire générateur : la détermination de ces limites permettra de tracer dans l'intérieur du triangle équilatéral une ligne frontière qui séparera les domaines respectifs de formation du carbonate double et du carbonate simple.

Détermination du domaine de formation des deux carbonates.

La première idée qui se présente pour résoudre ce problème est de mettre en réaction un très grand nombre de mélanges de composition bien connue, de noter pour chacun d'eux le carbonate qu'il donne et de marquer par un signe conventionnel son point figuratif sur le triangle. Ainsi je mettrai une croix (+) aux points figurant les mélanges qui auront donné du carbonate double et un simple point (.) pour les mélanges qui auront donné le carbonate simple $\text{CO}^3 \text{Mg}.3 \text{H}^2 \text{O}$.

Mais, au lieu d'aller ainsi au hasard, il y a une manière plus rationnelle, plus méthodique de procéder. Elle consiste à instituer des séries d'expériences ordonnées de la façon suivante. Dans chaque série, on prépare des mélanges ternaires de $\text{CO}^3 \text{KH}$, Mg Cl^2 et $\text{H}^2 \text{O}$ dont la composition varie dans un sens donné de façon que les premiers mélanges de la série donnent tous par double décomposition l'un des carbonates, et les derniers mélanges l'autre carbonate. Il y aura donc deux mélanges voisins, de composition connue, dans l'intervalle desquels se fera le changement de nature du carbonate précipité. Cet intervalle pourra être resserré autant qu'on voudra, ce qui permettra de déterminer par interpolation, avec une

très grande exactitude, la composition du mélange ternaire pour lequel se fait le changement.

Les compositions centésimales de chacun des mélanges mis en réaction seront représentées, dans l'intérieur du triangle, comme je l'ai dit, par des plus ou par des points, suivant la nature du précipité correspondant. On verra ainsi de suite dans quelle partie du triangle se trouve le domaine de formation du carbonate double, et dans quelle partie le domaine de formation du carbonate simple. On aura, en outre, deux points voisins affectés des signes + et ., entre lesquels passera évidemment la ligne frontière qui sépare les deux domaines. On pourra déterminer un point de cette ligne frontière avec une approximation suffisante par un rapprochement convenable des deux points qui l'encadrent. En effectuant plusieurs séries d'expériences ainsi ordonnées, on pourra déterminer autant de points qu'on voudra de la ligne frontière et, par conséquent, tracer cette ligne avec une exactitude suffisante.

Tel est le principe de la méthode; voici comment je l'ai appliquée :

Une observation bien simple, après les tâtonnements de mes premières expériences, m'a montré que c'est la proportion du CO^3KH dans le mélange ternaire qui commande et entraîne la formation de l'un ou de l'autre précipité. Avec de fortes proportions de CO^3KH , on voit apparaître au sein du mélange un précipité de carbonate double; avec de faibles proportions de CO^3KH , il se forme un précipité de carbonate simple. Cette constatation expérimentale n'a rien de surprenant, puisqu'il est bien évident qu'il faudra plus de CO^3KH pour pourvoir à la formation du carbonate double $\text{CO}^3\text{KH}.\text{CO}^3\text{Mg}.\text{4H}^2\text{O}$ qu'à la formation du carbonate simple $\text{CO}^3\text{Mg}.\text{3H}^2\text{O}$. Si donc, dans chaque série d'expériences, on fait varier la proportion centésimale du CO^3KH entre les très

hautes et les très faibles teneurs, toujours dans le même sens, on est absolument sûr de parcourir successivement les deux domaines de formation et, par conséquent, de passer de l'un à l'autre à un moment donné : c'est ainsi que j'ai opéré.

Résultats expérimentaux à 15°-16° (1).

Voici d'abord des séries d'expériences effectuées à 15°-16°. Chaque expérience comporte trois indications :

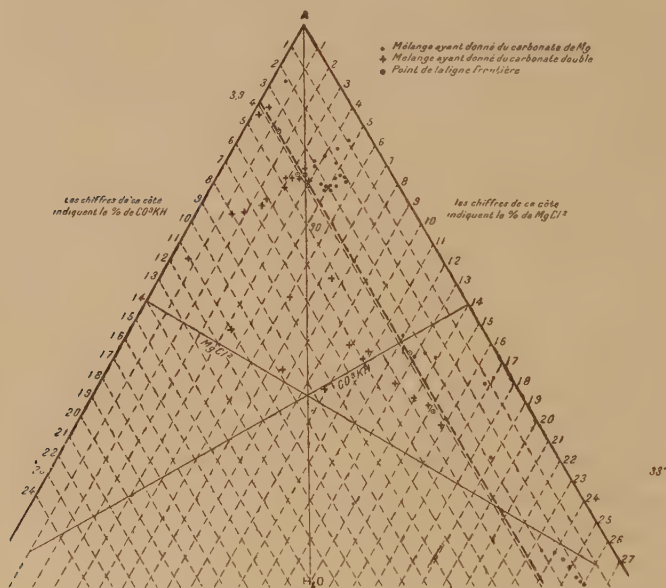


Fig. 13.

(1) Remarquons, une fois pour toutes, que la température du milieu où se fait la double décomposition est bien toujours celle du milieu ambiant, non seulement parce que les solutions avant leur mélange étaient à cette température, mais, de plus, la marche lente de la réaction ne provoque pas dans la liqueur de changement thermique appréciable, comme nous nous en sommes assurés maintes fois à l'aide d'un thermomètre à $\frac{1}{5}$ de degré.

1° Les poids absolus des composants : eau, CO^3KH , Mg Cl^2 ;

2° La concentration de chacun de ces composants dans le mélange : elle est exprimée par le pourcentage de chacun d'eux. C'est avec ces chiffres que je fixerai sur le triangle équilatéral le point figuratif du mélange (par concentration, j'entends le poids de substance dissoute dans 100^s du mélange);

3° Le résultat des expériences, c'est-à-dire le carbonate obtenu : carbonate double ou $\text{CO}^3\text{Mg.3 H}^2\text{O}$.

Poids absolus.			Résultats.	Pourcentage.		
CO^3KH .	Mg Cl^2 .	H^2O .		CO^3KH .	Mg Cl^2 .	H^2O .
1 ^g	5 ^g	101 ^g	$\text{CO}^3\text{Mg.3 H}^2\text{O}$	0,9	4,7	94,4
2	»	108,2	»	1,7	4,3	94
3	»	114,8	»	2,4	4	93,6
4	»	121	»	3	3,8	93,2
5	»	127	»	3,6	3,6	92,8
6	»	134	carbonate double	4,1	3,4	92,5
7	»	141	»	4,5	3,2	92,3
8	»	147	»	5	3,1	92
1	19	87,5	$\text{CO}^3\text{Mg.3 H}^2\text{O}$	0,9	17	82
4	»	107	»	2,6	14	83,4
5	»	116	»	3	13,5	83,5
6	»	120	»	3,5	13	83,5
7	»	127,3	carbonate double	3,9	12,4	83,7
1	2	105,5	$\text{CO}^3\text{Mg.3 H}^2\text{O}$	0,9	1,9	97,2
3	»	120,8	»	2,4	1,6	96
5	»	136	»	3,6	1,4	95
7	»	151,2	carbonate double	4,3	1,2	95,5
15	1	119	carbonate double	11	0,7	88,3
»	3	127	»	8	1,8	90,2
»	4	176	»	7,6	2	91
»	6	214	»	6,4	2,5	91,1
»	6,5	223,5	»	6,1	2,6	91,3
»	10	270	»	4,7	3	92,3
»	15	385	$\text{CO}^3\text{Mg.3 H}^2\text{O}$	3,6	3,6	92,8
»	17,5	433	»	3,2	3,7	93,1

Poids absolus.			Pourcentage.			
CO ³ KH.	Mg Cl ² .	H ² O.	Résultats.	CO ² KH.	Mg Cl ² .	H ² O.
I	16 ^g	17 ^g	CO ³ Mg.3 H ² O	2,9	18,7	78,4
»	10	19	»	3,9	16	80
»	8	10	carbonate double	4,5	14,2	81
»	5	12	»	5,5	11	83,5
»	4	11	»	6,2	10	83,8
10	6,5	93,5	carbonate double	4,7	3	92,3
»	7,8	112,2	»	4,5	3,5	92
»	8,4	121,5	»	4,3	3,6	92,1
»	10,4	149,6	CO ³ Mg.3 H ² O	3,8	4	92,2
»	12,8	160	»	3,6	4,7	91,7
»	13,6	170	»	3,5	4,8	91,7
»	14,4	180	»	3,4	4,9	91,7
»	15,2	190	»	3,2	5	91,8
»	16	200	»	3,1	5	91,9
»	16,8	210	»	3	5,1	91,9
»	17,6	220	»	2,9	5,2	91,9
5	40,5	127	CO ³ Mg.3 H ² O	2,9	23,5	73,6
»	44	135	»	2,7	24	73,3
»	48,6	143,4	»	2,4	24,7	72,9
»	52,6	151,6	»	2,3	25	72,7
»	56,6	159,8	»	2,2	25,6	72,2
»	60	168	»	2,1	25,8	72,1
»	64	176,2	»	2	26	72
10	8,1	112,1	carbonate double	7,7	6,3	86,1
»	19,2	138,6	»	5,9	11	83
»	25,6	158,4	»	5,1	13	82
»	34,2	186	»	4,4	15	80,6
»	42,8	204,9	»	4	16	80
15	6	108,1	carbonate double	11	4,6	84,4
»	12	126,3	»	9,7	7,8	82,5
»	18	144,4	»	8,4	10	81,6
I	7	19	CO ³ Mg.3 H ² O	3,7	12	84,3
2	7	28	carbonate double	5,4	7,6	87
5	7,3	147,6	CO ³ Mg.3 H ² O	3,1	4,6	92,2
»	9,8	178	»	2,6	5,1	92,3
»	10,6	188,2	»	2,4	5,2	92,6
»	11,3	198,5	»	2,3	5,4	92,7
»	12	208	»	2,2	5,3	92,5

**Détermination de la ligne frontière des domaines respectifs
de formation des deux carbonates.**

Comme je l'ai déjà fait remarquer, la ligne frontière passe nécessairement entre les points figuratifs de deux mélanges donnant, l'un du carbonate double, l'autre du carbonate simple de Mg. Par une interpolation légitime, on peut prendre pour point de la ligne frontière le point figuratif d'un système dont la composition serait donnée par la moyenne des compositions des deux mélanges voisins.

Voici d'abord, pour la température de 15°, les différents systèmes qui vont servir à la détermination de la ligne frontière à cette température et les valeurs moyennes qu'ils donnent :

CO ³ KH.	Moyenne.	Mg Cl ² .	Moyenne.	H ² O.
pour 100	pour 100	pour 100	pour 100	pour 100
3,6	3,8	3,6	3,5	92,8
4,1		3,4		92,5
3,5	3,7	13	12,7	83,5
3,9		12,4		83,7
3,6	3,9	1,4	1,3	95,8
4,3		1,2		95,5
3,6	4,1	3,6	3,3	92,8
4,7		3		92,3
3,9	4,2	16	15,1	80
4,5		14,2		81
4,3	4	3,6	3,8	92,1
3,8		4		92,2

L'examen des systèmes, dont le point figuratif ainsi calculé est sur la ligne frontière, montre que pour tous ces systèmes la concentration de CO³ KH est la même : 3,9 pour 100 (aux erreurs d'expériences près) et, au contraire, que la concentration de Mg Cl² est absolument quelconque.

Ces deux constatations amènent aux conclusions suivantes :

1° La formation de l'un ou de l'autre carbonate ne dépend que de la concentration de $\text{CO}^3 \text{KH}$ dans la solution génératrice, à l'exclusion de la concentration de Mg Cl^2 . Ce résultat est une confirmation d'une proposition que j'ai déjà formulée d'après des considérations théoriques;

2° La ligne frontière est une droite, parallèle au côté AC du triangle (AC est le côté sur lequel a été abaissée la hauteur où sont mesurées les concentrations de $\text{CO}^3 \text{KH}$).

Cette ligne frontière est tracée sur la figure 13, où sont représentés les points figuratifs des mélanges du Tableau correspondant. Les systèmes qui ont servi à la détermination de la nature et de la position de cette ligne sont représentés par le signe $\odot$. On voit ainsi la suite des points qui montrent que cette ligne est une parallèle au côté AC.

**Résultats expérimentaux et ligne frontière
aux températures de 7°-8° et de 26°-27°.**

Les résultats obtenus à la température de 15° permettent de simplifier les recherches aux autres températures. Pour voir si dans ces nouvelles conditions la ligne frontière est toujours une parallèle dont la position ne dépend que du pourcentage de $\text{CO}^3 \text{KH}$ et nullement de celui du sel soluble de magnésium, nous nous sommes contentés de chercher trois points de cette ligne frontière : un dans les faibles concentrations du sel de magnésium, un autre dans les concentrations moyennes et le troisième dans les concentrations élevées. On sera en droit d'affirmer que la ligne frontière est encore une droite parallèle au côté AC si, dans ces conditions, on trouve qu'à ces points correspond un même pourcentage de $\text{CO}^3 \text{KH}$,

c'est-à-dire une même concentration de ce sel dans le mélange ternaire.

A 7°-8°.

Poids absolus.			Résultats.	Pourcentage.		
CO ³ KH.	Mg Cl ² .	H ² O.		CO ³ KH.	Mg Cl ² .	H ² O.
0,65	1,5	54,6	CO ³ Mg.3H ² O	1,1	1,8	97,1
1,3	»	59,4	»	2,1	1,6	96,3
1,9	»	64,2	carbonate double	2,84	1,4	95,6
0,65	6,7	54,3	CO ³ Mg.3H ² O	1,1	7,7	91,2
1,3	»	59	»	2	7	91
1,9	»	63,9	carbonate double	2,6	9,3	88,1
2,6	»	68,7	»	3,3	8,6	88,1
1	»	54	CO ³ Mg.3H ² O	1,6	11,9	86,8
1,54	»	58,5	carbonate double	2,3	10	88,6
2,31	»	63,5	»	3,4	9,3	88,1
0,65	4,5	53,7	CO ³ Mg.3H ² O	1,1	7,7	91,2
1,3	»	58,6	»	2	7	91,2

A 26°-27°.

1,3	1	59,5	CO ³ Mg.3H ² O	2,1	1,6	97,7
3,9	»	78,9	»	4,7	1,2	95
5,2	»	88,6	»	5,5	1	93
7,2	»	102,8	carbonate double	6,3	0,9	92,6
9,1	»	117,7	»	7,1	0,8	92,1
1,3	4,5	58,7	CO ³ Mg.3H ² O	2,1	2	90,9
3,9	»	78,1	»	4,5	5,3	90,8
5,2	»	87,8	»	5,3	4,6	90
7,5	»	102	carbonate double	6,5	4	89,5
9,1	»	116	»	7	3,4	89,5
1,3	6,7	60	CO ³ Mg.3H ² O	1,9	10	88,1
2,6	»	68,3	»	3,3	8,7	88
3,9	»	77,7	»	4,4	7,6	88
4,5	»	82,4	»	4,8	7,2	88
5,2	»	87,1	»	5,2	6,7	88,1
6,5	»	96,5	»	5,9	6,1	88
8,4	»	111,5	carbonate double	6,6	5,3	88,1
10,4	»	124,7	»	7,3	4,7	88

Ligne frontière.

Voici à 7°-8°, les mélanges voisins qui donnent des carbonates différents et la composition moyenne (pour 100) à laquelle ils conduisent pour les mélanges situés sur la ligne frontière :

CO ³ KH.	Moyenne.	Mg Cl ² .	Moyenne.	H ² O.
pour 100.	pour 100.	pour 100.	pour 100.	pour 100.
2,1	2,4	1,6	0,15	96,3
2,8		1,4		95
2	2,3	7	8,7	91
2,6		9,3		88,1
1,6	2	11,9	11	86,8
2,3		10		88,6

Voici les mêmes calculs à la température de 26°-27° :

CO ³ KH.	Moyenne.	Mg Cl ² .	Moyenne.	H ² O.
pour 100.	pour 100.	pour 100.	pour 100.	pour 100.
5,5	5,9	1	1	93
6,3		0,9		92,6
5,3	5,9	6,5	4,3	90
6,5		4		89,5
5,9	6,2	6,1	5,7	88
6,5		5,3		88,1

Les conclusions qu'on peut tirer de ces expériences sont les mêmes que celles que j'ai déduites des expériences à 15° et les fortifient par conséquent :

1° A ces températures, la formation des deux carbonates est indépendante de la proportion de Mg Cl² dans le mélange, elle ne dépend que de la concentration de CO³ KH dans ce mélange des solutions génératrices;

2° La ligne frontière entre le domaine de formation de CO³ Mg.3 H² O et celui de formation du carbonate double est une droite, parallèle au côté AC et menée par la concentration 2,2 pour 100 à la température de 7°-8° et par la concentration 6 pour 100 à la température de 26°-27°.

Remarque sur la détermination de la position
de la ligne frontière.

Dans toutes les expériences qui viennent d'être relatées, la nature du carbonate formé a été reconnue à l'aide des cristaux apparus dès le début de la double décomposition, entre le bicarbonate de potassium et le sel soluble de magnésium. Il n'y avait donc en ce moment dans la liqueur qu'une quantité infime de chlorure de potassium et de gaz carbonique produits simultanément. C'est dans ces conditions qu'a été déterminé le pourcentage de $\text{CO}^3 \text{KH}$ dans le mélange ternaire pour lequel se fait le changement dans la nature du précipité.

Mais une question se pose alors : ce pourcentage demeurerait-il le même si la liqueur contenait déjà une notable proportion de chlorure de potassium et de gaz carbonique, c'est-à-dire si le changement dans la nature du précipité se faisait à un moment plus ou moins avancé de la double décomposition. Cette question n'est point oiseuse, car l'expérience montre qu'en bien des cas, le mélange ternaire primitif donne, au début de la double décomposition, un précipité de carbonate double, et plus tard un précipité de carbonate simple. La liqueur plus ou moins chargée de chlorure de potassium et de gaz carbonique, au sein de laquelle se fait ce changement de nature du précipité, présente-t-elle alors, dans le mélange de trois corps primitifs, le même pourcentage en $\text{CO}^3 \text{KH}$ que si ces deux corps y étaient en quantité négligeable ? On verra plus loin toute l'importance de cette question pour la validité des raisonnements que nous aurons à faire sur le cheminement du point figuratif à travers les domaines successifs du carbonate double et du carbonate simple pendant le cours de la double décomposition. Or, l'expérience seule pouvait répondre à cette question.

L'influence du gaz carbonique sur la position de la

limite où s'effectue le changement est nulle, parce que la presque totalité de ce gaz se dégage dans l'atmosphère, et que la quantité restante dans la liqueur est trop faible pour avoir une influence appréciable sur le phénomène.

Mais on ne peut plus raisonner ainsi pour le chlorure de potassium. Voici les expériences que nous avons instituées pour rechercher son influence. Nous avons repris, dans les séries d'expériences précédentes, les deux mélanges voisins entre lesquels s'est fait le changement de nature du précipité, et nous les avons additionnés de 5^e de chlorure de potassium avant de les mélanger. Cette expérience a porté sur trois mélanges à la température de 15° et sur deux mélanges à la température de 25°. Le précipité qui s'est formé a été le même que celui que ces mélanges avaient donné sans addition préalable de chlorure de potassium; par conséquent, la présence de ce sel n'influence en rien la nature du carbonate formé.

Il en résulte que le changement dans la nature du précipité se fait toujours pour un même pourcentage de CO^3KH . En d'autres termes, la position de la ligne frontière LL' dépend de la température et sans doute aussi de la pression à laquelle se fait la double décomposition, mais elle est indépendante de son degré d'avancement. Nous pourrions admettre en toute rigueur dans la suite que lorsque, au cours de la double décomposition, le point figuratif de la composition centésimale du mélange ternaire passe au domaine du carbonate double dans celui du carbonate simple, ce passage se fait toujours, du moins à une même température et sous une même pression, le long de la même ligne frontière, quel que soit l'instant de la réaction où il s'effectue.

Représentation géométrique de l'ensemble des résultats obtenus
pour la préparation des deux carbonates.

On peut résumer en une seule figure géométrique tous les résultats auxquels je suis arrivé dans la première Partie de ce travail sur la préparation des deux carbonates aux diverses températures sous la pression ordinaire.

Imaginons un prisme triangulaire droit, dont la base sera le triangle équilatéral et dont les arêtes serviront d'axes sur lesquels nous porterons les températures.

A la température de 8° , une section faite dans ce prisme donnera un triangle équilatéral. Sur ce triangle, on tracera la zone active et la zone inactive et dans la zone active, la ligne frontière des domaines respectifs de formation des deux carbonates. On fera de même aux températures de 15° et de 26° . Entre les sections ainsi déterminées, on aura par interpolation les conditions de formation des deux carbonates aux températures comprises entre 8° et 26° . Il suffira de mener une section droite par le point correspondant à la température à laquelle on veut opérer, et l'on trouvera sur ce triangle les conditions pour avoir l'un ou l'autre carbonate par la construction suivante.

Les lignes qui séparent aux diverses températures la zone active de la zone inactive, forment une surface réglée qui partage le prisme en deux parties. Dans l'une seront toutes les zones inactives, dans l'autre toutes les zones actives. Dans la partie active nous pouvons imaginer une surface, lieu géométrique de toutes les lignes frontières telles que LL' , et nous obtiendrons ainsi une surface réglée vraisemblablement plane, qui marquera la séparation entre les domaines respectifs des deux carbonates sous la pression ordinaire.

La trace de ces surfaces sur les sections droites menées par les diverses températures, donnera dans chaque section les deux lignes frontières que nous avons à considérer :

celle qui séparera la zone active de la zone inactive, aussi bien que celle qui sépare les domaines respectifs de formation des deux carbonates.

Le prisme ainsi construit synthétisera tous les résultats trouvés dans la première Partie de ce travail; il donnera d'ensemble les conditions que doivent réunir les mélanges de $\text{CO}^3 \text{KH}$ et des sels solubles de magnésium pour donner soit du carbonate double, soit du carbonate simple aux températures comprises entre 8° et 25° . Ceci évidemment n'est exact que sous la pression ordinaire et le prisme représentatif sous cette pression constante peut être appelé *prisme isobare* sous la pression de 760^{mm} . Pour toute autre pression, il faudrait construire un autre prisme isobare d'après les mêmes principes.

VII. — LES ÉQUATIONS REPRÉSENTATIVES DES PRÉPARATIONS DES DEUX CARBONATES.

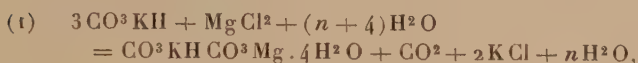
Les nombreux documents expérimentaux que nous avons rassemblés nous mettent maintenant en mesure d'aborder le problème de l'établissement des équations par lesquelles se peut représenter la double décomposition qui donne naissance, tantôt au carbonate double, tantôt au $\text{CO}^3 \text{Mg}.3 \text{H}^2 \text{O}$.

Examinons d'abord le cas où le précipité formé par double décomposition est du carbonate double



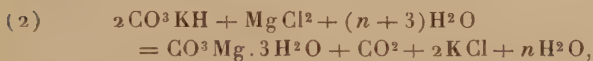
Comme l'expérience révèle en outre la production constante de gaz carbonique pendant cette réaction, il faut bien admettre qu'elle met en jeu au moins 3^{mol} de $\text{CO}^3 \text{KH}$, dont deux pour la formation du carbonate double et une pour la formation du CO^2 ; on est donc

amené à adopter l'équation représentative suivante



en laissant indéterminée la valeur de l'entier n .

De même dans le cas de la formation du $\text{CO}^3\text{Mg} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, on voit que la réaction doit mettre en jeu au moins 2^{mol} de CO^3KH : à savoir, une pour la formation du $\text{CO}^3\text{Mg} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, et une autre pour la formation concomitante de CO^2 qui se dégage également d'une façon constante dans ce cas. On est donc amené à représenter ici la double décomposition par l'équation suivante



en laissant également indéterminée la valeur de l'entier n .

Telles sont donc certainement, dans la genèse des deux carbonates, les équations représentatives de la double décomposition qui leur donne naissance. Mais ces équations, qui sont certainement vraies, sont-elles toute la vérité? En d'autres termes, sur ces réactions primaires, ne se grefferait-il pas des réactions secondaires qui modifieraient plus ou moins l'allure du phénomène? Telle est la question qui doit nous préoccuper maintenant.

Examen des réactions secondaires possibles.

Parmi les réactions secondaires, dont il y a lieu d'envisager la possibilité, il faut d'abord songer à une combinaison du chlorure de potassium formé avec le MgCl^2 primitif. On sait, en effet, que ces deux sels peuvent se combiner en donnant un sel double, la carnallite de formule $\text{MgCl}^2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$, qui se trouve au nombre des sels de Stassfurt. Van 't Hoff et ses élèves ont étudié les conditions de dépôt de ces divers sels au sein de solutions aqueuses salines, dont la complexité croissante se rapprochait de la composition présumée des eaux marines

qui avaient donné naissance à ces dépôts. C'est pour ces diverses solutions qu'ont été déterminées les conditions de cristallisation de la carnallite ⁽¹⁾.

Mais les solutions étudiées par Van 't Hoff ont toutes une composition différente des nôtres au point de vue qualitatif et par conséquent ne sauraient nous renseigner sur la possibilité d'une cristallisation de carnallite dans nos expériences. J'ajouterai que les concentrations de KCl et de $MgCl^2$ dans mes expériences sont trop faibles pour que cette cristallisation soit possible ⁽²⁾, et que je ne l'ai

(1) Les travaux de Van 't Hoff et de ses élèves, disséminés d'abord dans les *Comptes rendus de l'Académie de Berlin*, ont été ensuite rassemblés par lui dans son Ouvrage intitulé *Zur Bildung der ozeanischen Salzablagerungen*, paru en 1909, Van 't Hoff lui-même a donné un résumé de ses travaux sur la formation des dépôts salins maritimes au Congrès international de Physique tenu à Paris en 1900. Son Mémoire, intitulé *Cristallisation à température constante*, a paru dans le Tome I des rapports présentés à ce Congrès (p. 464).

(2) On peut prouver cette affirmation en calculant les plus grandes concentrations qu'on peut atteindre dans la réaction soit pour KCl, soit pour $MgCl^2.6H^2O$.

C'est la préparation du $CO^3Mg.3H^2O$ qui exige les plus grandes concentrations de $MgCl^2.6H^2O$, puisqu'il faut 208^g de ce sel pour 200^g de CO^3KH , contre 300^g de CO^3KH dans la préparation du carbonate double. Mais le CO^3KH n'est pas très soluble: à 20° sa solubilité n'est que de 27 pour 100. A cette concentration maximum, il faudrait employer à peu près un poids égal de $MgCl^2.6H^2O$ qui ferait une concentration de 27 pour 100 pour ce sel, s'il était possible de dissoudre le sel sec directement dans la solution de CO^3KH sans changer la solubilité des deux sels. Il n'y a aucun intérêt à dépasser cette quantité de sel de Mg; ce serait simplement un gaspillage de ce corps. Or le calcul montre qu'il y aura dans ces conditions après achèvement de la double décomposition 14 pour 100 de KCl en solution. Mais remarquons bien que ces concentrations (27 pour 100 de $MgCl^2$ et 14 pour 100 de KCl) ne se rencontrent jamais ensemble, car chacune correspond à une concentration égale à zéro pour l'autre sel. Les concentrations maxima possibles des deux sels en présence sont de 13,5 pour 100 pour le sel de Mg et de 7 pour 100 pour le KCl.

Si l'on pouvait opérer à 50° sans décomposition des produits formés, les concentrations maxima possibles en présence ne seraient encore que de 18 pour 100 pour le sel de Mg et de 9 pour 100 pour le KCl.

Ces concentrations sont très inférieures à celles qu'indique Van 't Hoff dans la formation de la carnallite.

jamais observée dans l'examen microscopique auquel ont été soumis tous les mélanges sur lesquels j'ai opéré. Ces raisons m'autorisent donc à exclure de mes préoccupations la possibilité d'une formation de carnallite.

2^o On n'a pas non plus à se préoccuper d'une action du CO_2 sur le $\text{CO}_3\text{Mg}.3\text{H}_2\text{O}$. D'après une Note de M. Engel ⁽¹⁾, une atmosphère de CO_2 peut déterminer la transformation de $\text{CO}_3\text{Mg}.3\text{H}_2\text{O}$, mis en suspension dans l'eau, en bicarbonate de Mg, lorsque la pression du gaz CO_2 est suffisamment grande. Mais on évite cette action si l'on opère à l'air libre, et non pas en vase clos, parce que la pression de ce gaz, qui s'échappe dans l'atmosphère au fur et à mesure de sa formation, demeure toujours très faible. Comme c'est précisément à l'air libre que j'ai toujours opéré, on voit qu'il n'y a pas lieu de se préoccuper d'une action possible entre CO_2 et le $\text{CO}_3\text{Mg}.3\text{H}_2\text{O}$ dans la réaction.

3^o On n'a jamais décrit aucune action du carbonate double avec CO_2 , KCl , MgCl^2 et je n'en ai pas constaté.

4^o Le $\text{CO}_3\text{Mg}.3\text{H}_2\text{O}$, dans les conditions où j'opère, ne peut exercer aucune action sur CO_2 , comme je viens de le dire. De même, il ne donne aucun composé connu avec KCl et MgCl^2 : on peut dire que ces deux derniers sels sont inertes vis-à-vis de lui et les considérer comme inexistants dans la réaction à ce point de vue. Il faut seulement retenir l'action de l'eau avec laquelle $\text{CO}_3\text{Mg}.3\text{H}_2\text{O}$ peut donner plusieurs hydrates. Je démontrerai, dans le troisième Partie de ce travail, que ces hydrates ne se forment pas.

Il n'y a donc pas lieu de se préoccuper des réactions secondaires précédentes, dont on pourrait *a priori* envisager la possibilité, mais dont l'expérience a nettement démontré l'absence.

(1) *Comptes rendus*, février 1885.

VIII. — CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES QUI CONDUISENT A LA DÉCOUVERTE D'UNE AUTRE ACTION SECONDAIRE.

Cependant, il y a bien une réaction secondaire qui se produit consécutivement à la réaction principale, c'est-à-dire à la suite de la double décomposition entre le $\text{CO}^3 \text{KH}$ et le sel de Mg. Voici les faits qui mettent sur la voie de cette réaction secondaire.

L'un des résultats les plus frappants des recherches précédemment exposées sur les conditions de formation des deux carbonates, c'est le déplacement de la ligne frontière, qui sépare les deux domaines, avec la température. Ainsi à 8° , cette ligne correspond à une teneur centésimale de 2 pour 100 de $\text{CO}^3 \text{KH}$ dans la solution génératrice; à $+15^\circ$ elle correspond à une teneur de 3,9 pour 100 de $\text{CO}^3 \text{KH}$ et enfin de 6 pour 100 à 26° - 27° . Ce déplacement de la ligne frontière se fait donc manifestement d'une façon continue pour un changement également continu de température. Et ce phénomène fait invinciblement songer à ces déplacements continus d'équilibre qui, dans un système à transformations réversibles, se produisent sous l'influence d'une variation continue de la température, en conformité avec la loi de Van 't Hoff ⁽¹⁾.

Ainsi l'équilibre atteint par un système univariant formé de Cu^2O et de CuO , et d'oxygène gazeux est défini, pour une température donnée, par une pression bien déterminée de O, pression qui constitue ce qu'on

(¹) La loi de Van 't Hoff nous apprend que toute élévation de température déplace l'équilibre d'un système dans le sens d'une transformation endothermique, et tout abaissement de température dans le sens d'une transformation exothermique. Seules les réactions qui ne s'accompagnent d'aucun phénomène thermique aboutissent à des équilibres indépendants de la température. Cette loi de Van 't Hoff ne s'applique que dans la Thermodynamique classique.

appelle la *tension de dissociation* de CuO , comme je l'ai rappelé dans l'Introduction de ce travail. Mais si l'on imprime une variation continue à la température, la tension de dissociation se modifie et, par suite, l'équilibre se déplace d'une façon continue.

En présence de ce rapprochement, on pourrait être tenté de se demander si la double décomposition entre le CO^3KH et le sel de Mg , génératrice du carbonate double et du carbonate simple, n'est point, elle aussi, une de ces réactions réversibles et limitées qui, comme l'éthérification et la saponification, aboutissent à un équilibre mobile avec la température. Or, l'expérience nous a montré qu'il n'en est rien. La double décomposition que j'étudie n'est point une réaction limitée aboutissant à un état d'équilibre entre les corps initiaux et les corps finals; c'est une réaction illimitée, ou du moins une réaction qui n'a d'autre limite que l'épuisement total de l'un des deux sels générateurs. C'est ce qui résulte des expériences suivantes.

D'après ce que je viens de dire, pour voir s'il y a une limite, il faut mettre en expérience des mélanges contenant un excès de l'un des deux sels générateurs, et si la réaction n'est pas limitée, on ne doit plus retrouver, après la réaction, le sel qui était en défaut, car si la réaction était limitée, on en retrouverait une proportion constante pour une même température.

1^o EXPÉRIENCES SUR LA PRÉPARATION DU CARBONATE DOUBLE. — *Excès de CO^3KH* :

400^g de CO^3KH ,
200^g de $\text{MgCl}^2, 6\text{H}^2\text{O}$;

après trois semaines, l'eau mère renferme 0^g,5 de MgO par litre, soit 1^g,7 de $\text{MgCl}^2, 6\text{H}^2\text{O}$ au total.

500^g de CO^3KH ,
260^g de $\text{MgCl}^2, 6\text{H}^2\text{O}$;

après trois semaines de réaction, il reste 3^g de MgCl^2 en solution.

Excès de MgCl^2 :

200^g de CO^3KH ,
500^g de $\text{MgCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$;

après huit jours, l'eau mère titre 0,4 (SO^4H^2 normal). On sait, d'autre part, que le $\text{CO}^3\text{Mg} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ est un peu soluble dans l'eau, qui alors exige 0^{cm}³,3 d'acide normal pour être neutralisé. On peut donc attribuer à cette faible solubilité la petite quantité de carbonate qui reste dans l'eau mère.

2° EXPÉRIENCES SUR LA PRÉPARATION DU $\text{CO}^3\text{Mg} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.

— *Excès de CO^3KH :*

120^g de CO^3KH ,
50^g de $\text{MgCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$;

après réaction terminée, il reste seulement une trace de Mg dans l'eau mère.

40^g de CO^3KH ,
10^g de $\text{MgCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$;

après réaction, il reste un peu de sel de Mg dans l'eau mère.

Excès de MgCl^2 :

20^g de CO^3KH ,
50^g de $\text{MgCl}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$;

après un mois le titre alcalimétrique est 0,5. Sur ce chiffre, il faut compter 0,3 pour le $\text{CO}^3\text{Mg} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ en solution. Le titre ne varie pas pendant 15 jours d'observation.

Excès de MgCl^2 :

7^g,5 de CO^3KH ,
20^g de MgCl^2 ;

après un mois, le titre est 0,5. Même remarque que pour l'expérience précédente.

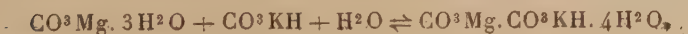
Toutes ces expériences ne laissent aucun doute sur ce point que la double décomposition entre le CO^3KH et le MgCl^2 n'aboutit jamais à un de ces équilibres qui terminent les réactions limitées, comme l'éthérification et la saponification, et laissent une certaine fraction des corps initiaux subsister en présence des corps engendrés par leur réaction mutuelle. Comment concilier ce fait d'expérience avec cet autre fait, non moins certain, du déplacement continu que subit avec la température la frontière entre les domaines respectifs de formation des deux carbonates, déplacement qui semble bien l'indice d'une de ces réactions limitées aboutissant à un équilibre mobile. On le peut, en remarquant qu'il doit se produire, entre les corps présents dans le système considéré, une réaction secondaire qui est précisément celle qui fut l'objet des recherches de M. Engel et dont il a nettement établi le caractère limité.

IX. — LA RÉACTION SECONDAIRE CONCOMITANTE EST CELLE ÉTUDIÉE PAR M. ENGEL.

En effet, dans le cas où la double décomposition donne naissance à du carbonate double, ce sel doit subir, par le fait de l'eau où il prend naissance, une décomposition limitée conforme à l'équation



Et dans le cas où c'est le carbonate simple $\text{CO}^3\text{Mg. 3H}^2\text{O}$ qui se forme par le fait de la double décomposition, il trouve, au fur et à mesure de sa formation, un excès de CO^3KH , avec lequel il contracte une combinaison limitée, conformément à l'équation suivante :



Dès lors, en faisant entrer en ligne de compte, dans l'étude des faits observés au cours de la double décomposition, cette réaction renversible de M. Engel, considérée comme une réaction secondaire greffée sur la réaction principale, l'allure générale des phénomènes se comprend très bien.

Si l'on met en expérience un mélange de CO^3KH de MgCl^2 et d'eau, contenant une très forte proportion de CO^3KH , on conçoit qu'il se forme du carbonate double, puisque le carbonate simple de Mg que produit la double décomposition trouve, au premier instant de sa formation, du CO^3KH auquel il peut se combiner. Mais l'action antagoniste de l'eau limite cette possibilité de formation de carbonate double; car l'eau dissocie ce dernier sel en ses deux composants. Et par conséquent, si la liqueur initiale ne contient qu'une faible proportion de CO^3KH , capable d'assurer seulement la formation d'une petite quantité de carbonate double, on conçoit que ce dernier soit dissocié d'une façon pratiquement totale par le grand excès d'eau dans laquelle il prend naissance : on ne devra donc obtenir que du carbonate simple dans ce cas. Telle est la raison de ce fait, révélé par l'expérience, que c'est la proportion de CO^3KH présent dans la liqueur primitive qui commande la nature du carbonate formé, les fortes concentrations de CO^3KH assurant la formation du carbonate double et les faibles concentrations celle du carbonate simple.

C'est donc à la réaction renversible



qu'il faut attribuer les phénomènes observés dans la double décomposition entre le CO^3KH et les sels de Mg et leur désaccord avec les données déduites des équations représentatives. Le rôle de cette réaction secondaire paraît avoir été inaperçu de tous. Cette méconnaissance

donne la clef des erreurs commises par les auteurs dans l'énoncé des conditions nécessaires à l'obtention de l'un ou de l'autre carbonate, erreurs qui ont été relevées dans la partie critique de ce travail. C'est parce qu'ils ont considéré exclusivement les équations (1) et (2), p. 77, en négligeant complètement l'existence de la réaction secondaire, que les auteurs qui se sont occupés de cette question antérieurement à mes recherches, ont été amenés à formuler, pour la préparation de ces deux carbonates, des règles à la fois vagues et inexactes, par exemple la présence d'un excès de $\text{CO}^3 \text{KH}$ pour la préparation du carbonate double et la présence d'un excès de sel de Mg pour celle du $\text{CO}^3 \text{Mg} \cdot 3 \text{H}^2 \text{O}$. Mais la réaction qu'ils avaient négligée frappe de caducité ces règles. Et après en avoir reconnu l'insuffisance, je pense leur avoir substitué une définition exacte des conditions à remplir pour obtenir l'un ou l'autre carbonate. Il reste maintenant à tirer de cette étude les conséquences en vue de la préparation des deux carbonates à l'état de pureté.

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE MATHÉMATIQUE ET EXPÉRIMENTALE
DES CONDITIONS DE FORMATION DES DEUX CARBONATES.

I. — DÉPLACEMENT DU POINT FIGURATIF DU SYSTÈME PENDANT LA DOUBLE DÉCOMPOSITION.

Le problème qui se pose dans la pratique consiste à obtenir à l'état de pureté, soit le carbonate simple, $\text{CO}^3 \text{Mg} \cdot 3 \text{H}^2 \text{O}$, soit le carbonate double, $\text{CO}^3 \text{Mg} \cdot \text{CO}^3 \text{KH} \cdot 4 \text{H}^2 \text{O}$. Pour cela il faut d'abord supposer connues les

conditions de température et de pression dans lesquelles on se propose d'opérer : ce sera par exemple la pression ordinaire, et une certaine température T.

Il faudra ensuite construire un triangle équilatéral ABC (*fig. 15*), dans lequel on tracera la droite MN parallèle au côté AC, qui marque la frontière entre les domaines respectifs de formation du carbonate simple et du carbonate double, pour la température T.

Cette ligne frontière sera donnée immédiatement par mes expériences, si la température T est une de celles où ont été faites mes déterminations à savoir $+ 8^{\circ}$, $+ 15^{\circ}$, $+ 25^{\circ}$. S'il en était autrement, il serait facile de tracer la ligne frontière correspondant à la température T de l'expérience, en déterminant sa position, par intrapola-tion ou par extrapolation à l'aide de la construction qu'indique la figure ci-dessous (*fig. 14*).

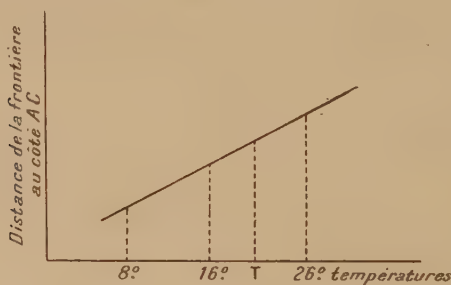


Fig. 14.

Supposons donc cette frontière tracée pour la température à laquelle on se propose d'opérer. On saura dès lors que, abstraction faite de la zone inactive, tout mélange de CO^3KH , sel de Mg et H^2O , dont la composition centésimale est figurée par un point situé à gauche de la frontière, devra donner naissance à un précipité de carbonate double; au contraire, tout mélange de ces trois corps dont la composition centésimale sera figurée par

un point situé à droite de cette frontière devra donner un précipité de $\text{CO}^3 \text{Mg}.3 \text{H}^2 \text{O}$; ou encore plus brièvement, il se fera du carbonate double si le pourcentage de $\text{CO}^3 \text{KH}$ est supérieur à celui trouvé pour la ligne frontière, et du carbonate simple s'il est inférieur.

Ainsi énoncée, la règle de formation des deux carbonates est inexacte et incomplète; nous allons la préciser en étudiant la marche du point figuratif du système dans la double décomposition qui donne le carbonate double. Supposons donc qu'à l'origine le point figuratif de la composition centésimale de la liqueur soit situé dans le domaine de formation du carbonate double. Au fur et à mesure que progresse la double décomposition, supposée isothermique, la proportion relative des trois corps primitifs dans l'ensemble qui forme leur mélange, va en se modifiant d'une façon continue. Par suite, le point figuratif de la composition du mélange ternaire, considéré isolément, décrit dans l'intérieur du triangle une certaine trajectoire.

Cette trajectoire doit se terminer, soit sur le côté AC, soit sur le côté AB (*fig. 15*), puisque nous avons vu antérieurement que la double décomposition est totale et se poursuit jusqu'à épuisement de l'un des deux sels générateurs : $\text{CO}^3 \text{KH}$ ou sel de Mg. Si la trajectoire vient se terminer sur le côté AC (épuisement du $\text{CO}^3 \text{KH}$), il est bien évident que le point figuratif a cheminé successivement dans le domaine de formation du carbonate double, puis dans celui du $\text{CO}^3 \text{Mg}.3 \text{H}^2 \text{O}$. En d'autres termes, il s'est formé successivement un précipité initial de carbonate double, puis un précipité final de carbonate simple. J'ai eu très souvent l'occasion d'observer ce fait : il est pour ainsi dire normal, quand on prépare du carbonate double sans les précautions que je dirai plus loin.

Si la trajectoire du point figuratif vient se terminer sur le côté AB (*fig. 15*) (épuisement du sel de Mg), il faut

distinguer entre le cas où le terminus est situé sur le segment AM, ce qui indique une formation successive de carbonate double et de carbonate simple, et le cas où

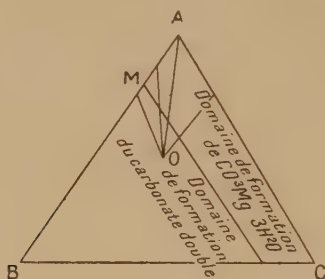


Fig. 15.

le terminus est situé sur le segment MB, ce qui indique une formation exclusive et constante de carbonate double pendant toute la précipitation.

(Pour être complet, on peut remarquer que dans le cas où les sels CO_3KH et MgCl^2 seraient dans des proportions entraînant exactement leur épuisement simultané, c'est-à-dire dans le cas où le point terminus coïnciderait avec le sommet C, on aurait un mélange de carbonate double et de $\text{CO}_3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$).

Or, dans la pratique, puisqu'on veut avoir un produit pur et non pas un mélange, il faut éviter de se placer dans les conditions où la nature du précipité change au cours de la précipitation, ce qui donne naissance à un mélange des deux carbonates.

Il ne suffira donc pas de choisir la composition initiale de la solution de façon à situer son point figuratif dans le domaine de formation du carbonate double, tel qu'il est déterminé pour les conditions de l'expérience. Il faut encore être sûr que la trajectoire du point figuratif, pendant le cours de la double décomposition, demeure constamment dans le domaine du carbonate double. Il est

donc nécessaire de pouvoir tracer cette trajectoire. Voici comment on y arrive.

II. — TRACÉ DE LA TRAJECTOIRE.

Soient y_0, u_0, v_0 , les distances initiales du point figuratif aux trois côtés du triangle (fig. 16).

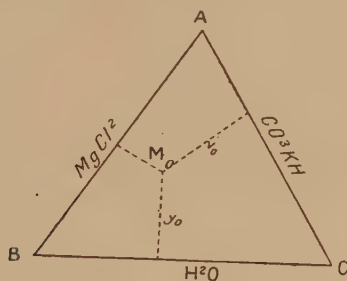


Fig. 16.

A un moment donné de la double décomposition, la solution, supposée par abstraction ⁽¹⁾ réduite aux trois corps CO_3KH , MgCl_2 , H_2O , a une certaine composition centésimale représentée par les nombres y, u, v , et figurée dans l'intérieur du triangle par un point M. C'est le lieu des points tels que M que nous allons chercher à déterminer.

Prenons deux axes rectangulaires (fig. 17), Ox et Oy , sur lesquels nous portons une abscisse $OQ'_0 = y_0$, et une ordonnée $M'_0 Q'_0 = v_0$, c'est-à-dire les poids de H_2O , et

⁽¹⁾ Cette abstraction est légitime, car le chlorure de potassium, né de la double décomposition et surajouté ainsi aux trois corps primitifs, n'a aucune influence sur la marche des phénomènes que nous étudions ici, comme cela résulte de nos expériences relatées à la page 73. Ces expériences montrent en effet que la composition centésimale du mélange ternaire qui commande la nature simple ou double du carbonate formé est absolument indépendante de la présence ou de l'absence du chlorure de potassium dans la liqueur.

En menant par le point M'_0 une parallèle à cette droite ON , on aura le lieu du point M' . On peut ainsi déterminer, à un moment quelconque de la double décomposition, l'ordonnée $M'Q'$ qui représente le poids de CO^3KH présent dans la solution en même temps que le poids d'eau représenté par l'abscisse OQ' .

On peut en outre, par une construction analogue, déterminer le poids de MgCl^2 anhydre qui existe au même moment dans la liqueur. Ce poids est en effet représenté (*fig. 18*) par une certaine ordonnée $M''Q'$, corres-

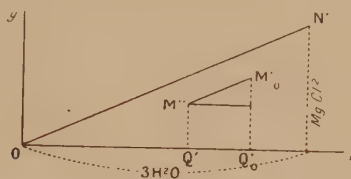


Fig. 18.

pondant à la même abscisse OQ' . Le point M'' se détermine, comme précédemment le point M' , en se servant du point M'_0 dont l'ordonnée représente le poids initial de MgCl^2 et l'abscisse OQ'_0 le poids initial d'eau contenus dans la solution. On mène une parallèle M'_0M'' à la droite ON' , le point N' ayant pour ordonnée MgCl^2 ou 94, et pour abscisse $3\text{H}^2\text{O}$ ou 54.

On a ainsi le moyen de déterminer graphiquement les poids d'eau de CO^3KH et de MgCl^2 , simultanément présents dans la liqueur à un moment quelconque de la double décomposition. On n'a plus qu'à réduire ces poids en centièmes pour pouvoir déterminer la position qu'occupe à ce même moment, à l'intérieur du triangle, le point figuratif de la composition centésimale de la solution supposée réduite à ces trois corps. On peut le faire graphiquement par la construction de la figure 19.

Sur une droite Ox , on porte successivement, à partir du

celle du carbonate double. C'est l'équation déjà écrite



Du reste, dans tous les cas, le tracé de la trajectoire sera singulièrement simplifié par le fait que celle-ci est, comme nous allons le voir, une ligne droite tant qu'on demeure dans l'intérieur d'un même domaine. Il suffira donc, en dehors de la position initiale du point figuratif qui est donnée, de déterminer une autre position de ce point dans les limites du même domaine pour connaître du même coup la totalité du trajet parcouru dans ce domaine et résoudre ainsi le problème pratique que nous nous sommes posé. Nous allons maintenant démontrer le caractère rectiligne de cette trajectoire.

III. — LA TRAJECTOIRE EST UNE DROITE.

Nous donnerons cette démonstration dans l'hypothèse où le point figuratif serait au début dans le domaine de formation du carbonate double.

Pour connaître le lieu décrit par le point figuratif M, nous allons chercher quelle relation unit, à chaque instant de la double décomposition, les variables y , u , v , c'est-à-dire les distances du point M aux trois côtés du triangle, distances que nous appellerons pour abréger les *coordonnées triangulaires* du point M. A cet effet, nous exprimerons les valeurs de ces coordonnées en fonction d'une certaine variable indépendante t , qui sera par exemple le poids de l'eau présente dans la solution à un instant de la double décomposition et qui sera par conséquent représenté par la longueur OQ'; cela posé, la construction de la figure 20 nous donne les proportions

$$(1) \quad \frac{y}{t} = \frac{v}{\text{Q}'\text{Q}''} = \frac{u}{\text{Q}''\text{Q}'''}$$

Mais $Q'Q''$ est égal par construction à l'ordonnée $M'Q'$ de la figure 17, et nous avons vu que, d'après les constructions de cette figure, on doit avoir la proportion

$$\frac{M'_0 Q'_0 - M'Q'}{OQ'_0 - OQ'} = \frac{3 \text{ CO}^3 \text{ KH}}{3 \text{ H}^2 \text{ O}},$$

où $M'_0 Q'_0$ représente le poids centésimal initial ν_0 de bicarbonate et OQ'_0 , le poids centésimal initial de l'eau y_0 ; nous pouvons donc écrire

$$\frac{\nu_0 - M'Q'}{y_0 - t} = \frac{3 \text{ CO}^3 \text{ KH}}{3 \text{ H}^2 \text{ O}};$$

d'où l'on tire

$$\nu_0 - M'Q' = \frac{\text{CO}^3 \text{ KH}}{\text{H}^2 \text{ O}} (y_0 - t)$$

et enfin

$$(2) \quad M'Q' \quad \text{ou} \quad Q'Q'' = \nu_0 - \frac{3 \text{ CO}^3 \text{ KH}}{3 \text{ H}^2 \text{ O}} (y_0 - t).$$

Pareillement, la longueur $Q''Q'''$ de la figure 20 est égale par construction à l'ordonnée $M''Q'$ de la figure 18,

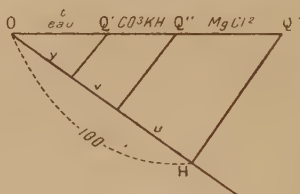


Fig. 20.

et dans cette figure nous avons vu qu'on a la proportion

$$\frac{M''_0 Q'_0 - M''Q'}{OQ'_0 - OQ'} = \frac{\text{Mg Cl}^2}{3 \text{ H}^2 \text{ O}}.$$

Ici OQ'_0 est encore ce que nous venons d'appeler y_0 ; soit u_0 l'ordonnée $M''_0 Q'_0$, qui représente le poids centésimal initial de MgCl^2 ; la proportion précédente peut

s'écrire

$$\frac{u_0 - M'' Q'}{\gamma_0 - t} = \frac{Mg Cl^2}{3 H^2 O};$$

d'où l'on tire successivement

$$\begin{aligned} u_0 - M'' Q' &= \frac{Mg Cl^2}{3 H^2 O} (\gamma_0 - t), \\ (3) \quad M'' Q' \quad \text{ou} \quad Q'' Q''' &= u_0 - \frac{Mg Cl^2}{3 H^2 O} (\gamma_0 - t). \end{aligned}$$

Portons maintenant dans les proportions (1) la valeur de $Q' Q''$ donnée par la relation (2) et la valeur de $Q'' Q'''$ fournie par la relation (3). Il vient

$$\frac{\gamma}{t} = \frac{\frac{\varphi}{3 CO^3 KH}}{\varphi_0 - \frac{3 CO^3 KH}{3 H^2 O} (\gamma_0 - t)} = \frac{\frac{u}{Mg Cl^2}}{u_0 - \frac{Mg Cl^2}{3 H^2 O} (\gamma_0 - t)},$$

qu'on peut écrire sous une forme plus symétrique

$$(4) \quad \frac{\gamma}{t} = \frac{\frac{\varphi}{3 CO^3 KH}}{\frac{\varphi_0}{3 CO^3 KH} - \frac{\gamma_0 - t}{3 H^2 O}} = \frac{\frac{u}{Mg Cl^2}}{\frac{u_0}{Mg Cl^2} - \frac{\gamma_0 - t}{3 H^2 O}}.$$

Nous avons ainsi les deux relations (4), qui donnent les valeurs des coordonnées triangulaires u, φ, γ , du point figuratif à un instant de la double décomposition défini par la valeur de la variable indépendante t . En éliminant t entre ces deux relations, nous obtiendrons une relation entre les coordonnées triangulaires courantes u, φ, γ , relation qui sera l'équation de la trajectoire parcourue par le point figuratif au cours de la double décomposition.

Pour faire cette élimination, écrivons que le rapport $\frac{\gamma}{t}$ est égal au rapport obtenu en faisant la différence des numérateurs et des dénominateurs des deux autres rapports, ce qui donne

$$(5) \quad \frac{\gamma}{t} = \frac{\frac{\varphi}{3 CO^3 KH} - \frac{u}{Mg Cl^2}}{\frac{\varphi_0}{3 CO^3 KH} - \frac{u_0}{Mg Cl^2}}.$$

D'autre part, on peut écrire

$$\frac{y}{t} = \frac{\frac{y}{3H^2O}}{\frac{t}{3H^2O}} = \frac{\frac{v}{3CO^3KH}}{\frac{v_0}{3CO^3KH} - \frac{y_0}{3H^2O} + \frac{t}{3H^2O}}.$$

En faisant encore la différence des numérateurs et des dénominateurs, on peut écrire le nouveau rapport

$$(6) \quad \frac{y}{t} = \frac{\frac{y}{3H^2O} - \frac{v}{3CO^3KH}}{\frac{y_0}{3H^2O} - \frac{v_0}{3CO^3KH}}.$$

En égalant les deux valeurs de $\frac{y}{t}$ fournies par les relations (5) et (6), on a

$$\frac{\frac{v}{3CO^3KH} - \frac{u}{MgCl^2}}{\frac{v_0}{3CO^3KH} - \frac{u_0}{MgCl^2}} = \frac{\frac{y}{3H^2O} - \frac{v}{3CO^3KH}}{\frac{y_0}{3H^2O} - \frac{v_0}{3CO^3KH}}$$

ou

$$(8) \quad \begin{aligned} & \frac{1}{MgCl^2} \left(\frac{v_0}{3CO^3KH} - \frac{y_0}{3H^2O} \right) u \\ & + \frac{1}{3CO^3KH} \left(\frac{y_0}{3H^2O} - \frac{u_0}{MgCl^2} \right) v \\ & + \frac{1}{3H^2O} \left(\frac{u_0}{MgCl^2} - \frac{v_0}{3CO^3KH} \right) y = 0. \end{aligned}$$

Cette équation représente une droite, puisqu'elle est de la forme

$$Mu + Nv + Py = 0.$$

On a vu, en effet, précédemment, qu'en remplaçant les coordonnées triangulaires u, v, y du point M par ses coordonnées rectangulaires x et y rapportées à la base et à la hauteur du triangle (voir détermination de la zone inactive, p. 52), on a l'équation

$$\sqrt{3}(N - M)x + (M + N - 2P)y - (M + N)h = 0.$$

IV. — LE POINT DE CONCOURS DES TRAJECTOIRES.

Il est donc établi que la trajectoire du point figuratif est une droite; mais on peut voir, en outre, que toutes les trajectoires passent nécessairement par un même point. En effet, l'équation (8) est satisfaite, si l'on y remplace les coordonnées triangulaires courantes

$$\begin{aligned} u & \text{ par } K \times \text{MgCl}^2, \\ v & \text{ par } K \times 3 \text{CO}^3 \text{KH}, \\ y & \text{ par } K \times 3 \text{H}^2 \text{O}, \end{aligned}$$

K ayant du reste une valeur absolument quelconque. Or, ces trois valeurs représentent les coordonnées d'un point intérieur au triangle équilatéral, point dont les coordonnées u' , v' , y' satisferaient aux relations

$$\frac{u'}{\text{MgCl}^2} = \frac{v'}{3 \text{CO}^3 \text{KH}} = \frac{y'}{3 \text{H}^2 \text{O}} = \frac{h}{3 \text{CO}^3 \text{KH} + 3 \text{H}^2 \text{O} + \text{MgCl}^2} = k.$$

Puisque les coordonnées de ce point satisfont à l'équation (8), cela veut dire que toutes les droites représentées par l'équation (8) passent par ce point. On peut donc énoncer le théorème suivant :

Toutes les trajectoires que peuvent décrire les points figuratifs passent par un point fixe situé dans l'intérieur du triangle équilatéral.

Nous appellerons *point cardinal* ce point fixe parce qu'il est comparable à une sorte de pivot autour duquel tournent toutes les trajectoires. Ses coordonnées triangulaires sont :

$$\begin{aligned} u' &= \frac{\text{MgCl}^2}{3 \text{CO}^3 \text{KH} + \text{MgCl}^2 + 3 \text{H}^2 \text{O}} \times h, \\ v' &= \frac{3 \text{CO}^3 \text{KH}}{3 \text{H}^2 \text{O} + 3 \text{CO}^3 \text{KH} + \text{MgCl}^2} \times h, \\ y' &= \frac{3 \text{H}^2 \text{O}}{3 \text{H}^2 \text{O} + 3 \text{CO}^3 \text{KH} + \text{MgCl}^2} \times h. \end{aligned}$$

En remarquant que nous avons pris par convention $h = 100$, les valeurs numériques des trois coordonnées sont :

$$u' = \frac{94}{300 + 94 + 54} \times 100 = 21,$$

$$v' = \frac{300}{300 + 95 + 54} \times 100 = 67,$$

$$y' = \frac{54}{300 + 94 + 54} \times 100 = 12.$$

La position du point cardinal à l'intérieur du triangle est donc indépendante de la pression et de la température et ne dépend que de la nature et du nombre des molécules chimiques réagissantes. L'existence de ce point cardinal est extrêmement précieuse pour la solution des problèmes qui nous occupent, car sa position étant déterminée une fois pour toutes, il n'y a plus qu'à le joindre, dans chaque cas particulier, à la position initiale du point figuratif pour avoir la direction de la trajectoire parcourue par ce dernier au cours de la double décomposition. Si cette trajectoire ne rencontre pas la ligne frontière séparant le domaine de formation du carbonate double du domaine de formation du carbonate simple, on a la certitude que la double décomposition donnera, pendant toute sa durée, du carbonate double absolument pur. Si, au contraire, la trajectoire va couper la ligne frontière, alors il faudra, pour prévoir la pureté ou l'impureté du carbonate double obtenu, savoir dans quel sens cette trajectoire est décrite par le point figuratif, car il est évident que si le point figuratif décrit sa trajectoire dans un sens qui l'éloigne de la ligne frontière, le carbonate double obtenu sera pur; mais si au contraire le point figuratif décrit sa trajectoire dans un sens qui le rapproche de la ligne frontière, il est certain que le carbonate double apparaîtra plus ou moins fortement mélangé de carbonate simple et sera par conséquent impur. Nous verrons plus loin la solution

du problème du sens dans lequel le point figuratif décrit sa trajectoire.

La construction de la trajectoire par la jonction du point figuratif initial au point cardinal se trouve en défaut dans le cas particulier où ces deux points coïncident. Il semble à première vue que le mélange particulier dont la composition centésimale amènerait cette coïncidence jouirait de cette singulière propriété, que le point figuratif pourrait suivre indifféremment n'importe quelle trajectoire à partir de son origine, ce qui revient à dire que la marche de la double décomposition pourrait se faire d'une façon arbitraire et en quelque sorte capricieuse, sans être assujettie à aucune loi. Cette indétermination absolue serait contraire au déterminisme de tout phénomène physique; elle serait en particulier incompatible avec la détermination rigoureuse que les lois fondamentales de la Chimie imposent à toute transformation chimique. La vérité est que dans ce cas particulier le point figuratif est immobile et demeure immuablement fixé au point cardinal pendant toute la durée de la double décomposition. En effet, nous avons vu que les coordonnées du point cardinal sont respectivement proportionnelles à Mg Cl^2 pour u' ; à $3 \text{ CO}^3 \text{ KH}$ pour v' et à $3 \text{ H}^2\text{O}$ pour y' : ce sont les proportions mêmes suivant lesquelles réagissent entre eux les trois corps du mélange primitif. Par conséquent, dire que la position du point figuratif coïncide avec le point cardinal, c'est dire que, dans le mélange primitif, les trois corps entrent dans les proportions exactes où ils doivent réagir mutuellement. Mais alors ces proportions ne seront pas altérées par la réaction et, par suite, la composition centésimale du mélange des trois corps initiaux restera identiquement la même pendant toute la durée de la double décomposition: le point figuratif ne subira donc, dans ce cas particulier, aucune espèce de déplacement et demeurera fixé dans sa position initiale.

Il faut remarquer du reste que dans les conditions ordinaires de température et de pression, le cas particulier que nous venons d'envisager ne se présentera jamais, car le point cardinal est dans la zone inactive; il est en effet impossible de former une solution composée de 300 unités de poids de $\text{CO}^3 \text{KH}$, 94 de MgCl^2 et 54 d'eau, car la quantité d'eau est manifestement insuffisante pour dissoudre la totalité des deux sels. Mais en serait-il de même dans des conditions différentes de température et de pression. On ne saurait, dans l'état actuel de nos connaissances, ni l'affirmer, ni le nier. Cependant quand, dans l'étude de la zone inactive, nous avons discuté les changements de température et de pression susceptibles d'en faire varier l'étendue, nous avons vu qu'il n'était pas interdit de supposer qu'à des températures et surtout à des pressions très supérieures aux valeurs ordinaires, le système chimique étudié pouvait subsister, mais avec une zone inactive modifiée par un mouvement de bascule abaissant la frontière dans sa partie voisine du côté AB. Cet abaissement pourrait peut-être devenir assez considérable pour l'amener au-dessous du point cardinal : dans ces conditions, le cas particulier que nous venons d'envisager pourrait se réaliser.

Puisque toutes les trajectoires passent par le point cardinal Ω , une droite quelconque II' , menée par ce point, représente le lieu géométrique de toutes les positions initiales du point figuratif pour lesquelles le parcours ultérieur se fait suivant cette droite. Nous proposons d'appeler chacune des droites telles que II' une *isocline* (cette expression est empruntée à l'étude du magnétisme terrestre où les isoclines désignent les lignes d'égale inclinaison).

Nous définirons chaque isocline par son inclinaison sur la base BC du triangle équilatéral, ou, pour être plus précis, par l'angle α que forme avec la direction positive

de l'axe Ox la direction de cette isocline, comme on le voit sur la figure ci-dessous. Ainsi j'appellerai *isocline de 75°* , celle pour laquelle l'angle ainsi défini est égal à 75° .

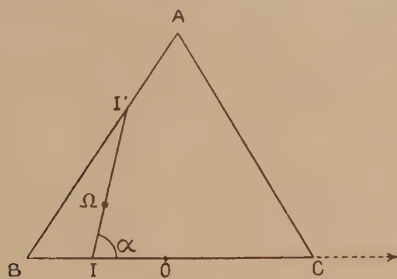


Fig. 21.

On peut tracer une isocline quelconque, soit par son angle, soit par son intersection avec les côtés AB et AC du triangle équilatéral. Mais comme ce tracé ne donne lieu qu'à des développements mathématiques, nous avons considéré qu'il sortait du cadre de ce travail dans lequel nous ne le ferons donc pas figurer.

V. — SENS DU DÉPLACEMENT D'UN POINT SUR SA TRAJECTOIRE.

Pour définir complètement la marche du point figuratif de la composition d'un mélange donnant du carbonate double, il ne nous reste plus qu'à déterminer le sens dans lequel il décrit sa trajectoire.

Menons par le point cardinal trois isoclines respectivement parallèles aux trois côtés du triangle. La parallèle RS au côté BC et qui est l'isocline de 0° est le lieu géométrique de toutes les positions initiales du point figuratif, telles que le pourcentage de l'eau dans le mélange ternaire ne change pas pendant toute la durée de la double décomposition. De même l'isocline de 60° parallèle au côté AB,

est le lieu géométrique des positions initiales du point figuratif telles que le pourcentage de Mg Cl^2 dans le mélange ne change pas pendant toute la durée de la double

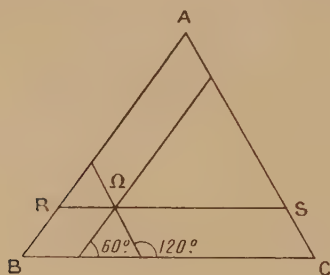


Fig. 22.

décomposition. Il en est de même pour le pourcentage de CO^3KH avec l'isocline de 120° parallèle au côté AC.

Chacune de ces droites est du reste seule à jouir de la propriété énoncée, car toute autre isocline le long de laquelle le cheminement du point figuratif se ferait sans modifier le pourcentage de l'un des trois corps devrait être parallèle à l'une de ces trois droites et passer en même temps par le point cardinal, ce qui est impossible.

Chacune de ces trois droites divise l'aire du triangle en deux régions, dont l'une ne contient que des positions initiales pour lesquelles le pourcentage du corps correspondant augmente incessamment au cours de la double décomposition, et l'autre ne contient que des points pour lesquels il diminue incessamment. Ainsi l'isocline de 0° pour laquelle le pourcentage de l'eau demeure invariable, sépare l'aire du triangle équilatéral en deux régions dans l'une desquelles le cheminement du point figuratif s'accompagne d'une *augmentation* continue du pourcentage de l'eau, tandis que dans l'autre le cheminement de ce point s'accompagne d'une *diminution* continue de ce pourcentage.

Il reste donc à reconnaître laquelle de ces régions cor-

respond à une augmentation du pourcentage et laquelle correspond à une diminution. Plaçons-nous, pour décider cette question, dans un cas particulier. Supposons un système de trois corps dont la composition centésimale soit telle, que la position correspondante du point figuratif soit voisine du sommet A, ce qui veut dire que le système considéré sera composé d'une grande quantité d'eau et d'une faible quantité de chacun des deux sels. Nous pouvons supposer en outre, puisque la composition du système est arbitraire, que les quantités de ces deux sels ont été choisies dans des proportions telles qu'ils s'épuisent simultanément par le fait de leur double décomposition. En pareil cas, le point figuratif vient terminer sa course au sommet A. Le pourcentage de l'eau a donc augmenté d'une façon continue au cours de la réaction. Par suite, la partie du triangle située au-dessus de l'isocline de o^o est donc la région d'augmentation de pourcentage de l'eau, et la partie située au-dessous est la région de diminution de ce pourcentage. On voit ainsi que toutes les trajectoires rayonnent en divergeant autour du point cardinal, et l'on peut formuler la proposition suivante : Le point figuratif va en s'éloignant constamment du point cardinal.

VI. — LES DIVERSES POSITIONS INITIALES DU POINT FIGURATIF.

Nous connaissons donc d'une façon complète ⁽¹⁾ le mouvement du point figuratif. Il nous reste maintenant à déduire de ces données les conclusions qui en découlent pour définir les conditions dans lesquelles doit se placer le chimiste pour préparer du carbonate double sans mélange de carbonate simple.

(¹) Nous avons négligé d'étudier la vitesse du mouvement du point figuratif, qui ne présente aucun intérêt pratique.

Pour résoudre ce problème, il faut se rappeler d'abord que la double décomposition entre le $\text{CO}^3 \text{KH}$ et les sels solubles de Mg est une réaction qui s'est montrée irréversible dans toutes nos expériences, c'est-à-dire dans des conditions de température et de pression qui ne s'écartent pas beaucoup des conditions ordinaires. En pareil cas, la réaction se poursuit jusqu'à épuisement de l'un des trois corps primitifs : ce qui revient à dire que le point figuratif doit terminer sa course sur l'un des côtés du triangle équilatéral. Cela étant posé, il est facile de voir dans quelles conditions il faut se placer pour avoir la certitude d'obtenir du carbonate double pur.

Nous supposons qu'on se propose d'opérer à une température et à une pression bien déterminées, et qui demeureront invariables pendant toute la durée de la double décomposition. Dans le triangle équilatéral menons la droite frontière LL' qui sépare à la température de l'expérience le domaine de formation du carbonate double du domaine de formation du carbonate simple, puis joignons les deux extrémités L et L' de cette droite au point cardinal.

Si la position initiale du point figuratif M est située en un point quelconque de l'intérieur du triangle $\text{L}\Omega\text{L}'$, ce point figuratif chemine sur la droite ΩM_0 dans le sens indiqué par la flèche, et comme il ne peut s'arrêter dans l'intérieur du triangle équilatéral, il viendra couper la ligne frontière LL' , et subissant en cet endroit une sorte de réfraction sur laquelle nous reviendrons plus tard (p. 127) il pénétrera dans le domaine de formation du carbonate simple. Ce dernier sel apparaîtra donc à ce moment, et se mêlera au carbonate double formé antérieurement. Le triangle $\text{L}\Omega\text{L}'$ est donc une zone où l'on devra éviter de se placer, si l'on veut avoir du carbonate double pur.

Si au contraire le point figuratif initial M'_0 , tout en restant

dans le domaine du carbonate double, est extérieur au triangle $L\Omega L'$, il se déplacera sans arrêt le long de la droite $\Omega M'_0$ dans le sens indiqué par la flèche, et terminera sa course quelque part sur le côté AB , au-dessous

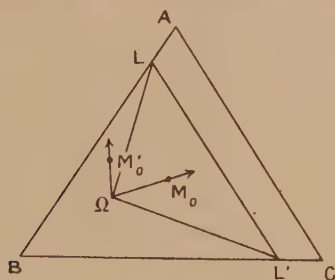


Fig. 23.

du point L . Il demeurera donc constamment dans le domaine de formation du carbonate double, et par suite ce sel ne sera jamais souillé de carbonate simple. La partie du triangle équilatéral qui est extérieure au triangle $L\Omega L'$ est donc la zone où devra se placer le chimiste qui voudra être sûr d'obtenir du carbonate double pur.

Les deux droites ΩL et $\Omega L'$ séparent donc ce qu'on pourrait appeler, pour abrégé, le *domaine de pureté* et le *domaine d'impureté* du carbonate double. Remarquons du reste que, en fait, ces deux domaines sont moins étendus que l'indique la figure ci-dessus, car il faut retrancher de chacun d'eux la zone inactive telle que nous l'avons déterminée précédemment (p. 53). Si nous menons la frontière MN de cette zone inactive, le domaine de pureté se réduit en réalité au triangle MPL (fig. 24), on voit qu'il est très peu étendu, et qu'il ne reste qu'un champ très restreint au chimiste pour préparer du carbonate double pur.

En résumé, l'analyse mathématique nous permet de prévoir toutes les éventualités qui pourront se produire

dans l'action du CO^3KH sur une dissolution d'un sel de Mg. Lorsqu'on aura un mélange de ces deux sels renfermant des poids connus de chacun d'eux et d'eau, on calculera les proportions centésimales de ces trois corps dans le mélange formé par eux, ou en d'autres termes, les coordonnées triangulaires de la position initiale du point figuratif de ce mélange. Après avoir situé ce point à l'intérieur du triangle équilatéral, on pourra se trouver en présence de l'un ou l'autre des quatre cas suivants :

Premier cas. — Le point figuratif se trouve à l'intérieur du quadrilatère BCNM, c'est-à-dire dans la zone inactive : cela veut dire qu'il est impossible d'utiliser intégralement

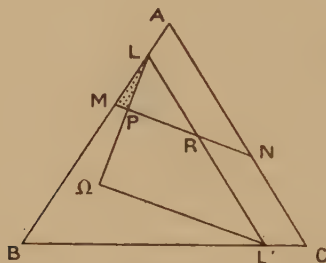


Fig. 24.

les poids donnés des trois corps, parce que la quantité d'eau est insuffisante pour dissoudre à la fois les deux sels. Il faudra alors augmenter le poids de l'eau ou diminuer celui des deux sels.

Deuxième cas. — Le point figuratif est à l'intérieur du trapèze ANRL : cela veut dire qu'il se formera du carbonate simple pur.

Troisième cas. — Le point figuratif se trouve à l'intérieur du triangle LPR : dans ce cas la double décomposition donnera du carbonate double mêlé de carbonate simple : c'est la zone à éviter.

Quatrième cas. — Le point figuratif est situé à l'intérieur du triangle LMP, alors la double décomposition donnera toujours du carbonate double sans aucun mélange de carbonate simple.

Telles sont les conclusions auxquelles nous conduit l'analyse mathématique. Il s'agit maintenant de les confronter avec les données de l'expérience : c'est ce que nous allons faire à l'aide des résultats de nos recherches.

Voici d'abord les enseignements les plus généraux de nos expériences.

Nous avons reconnu que l'eau joue un rôle chimiquement actif, car elle n'est pas seulement un dissolvant physique des deux sels, mais en outre elle participe elle-même à la réaction par la formation d'un carbonate toujours hydraté, qu'il soit simple ou double. C'est précisément cette intervention constatée de trois corps et de trois seulement qui nous a suggéré l'emploi du triangle équilatéral permettant de représenter la marche de la double décomposition par le déplacement du point figuratif.

Nous avons reconnu en outre, par l'expérience, que la nature du carbonate formé au début de la double décomposition dépend uniquement de la proportion centésimale initiale du CO^3KH dans le mélange. Au-dessus d'un certain pourcentage de CO^3KH , on obtient, au début du carbonate double et au-dessous de ce pourcentage, du carbonate simple. C'est ce que traduit géométriquement ce fait, que la frontière entre le domaine de formation des deux carbonates est une parallèle au côté AC, c'est-à-dire une droite indiquant un certain pourcentage du CO^3KH , toujours le même à une même température et une même pression, pour lequel se fait le changement dans la nature du précipité initial.

Enfin, l'expérience nous a encore appris que le sel

soluble de Mg n'exerce, par sa proportion dans le mélange, aucune influence sur la nature du précipité initial. Sa proportion n'influe que sur la pureté ou l'impureté du carbonate double, quand c'est ce dernier sel qui se forme au début de la précipitation. C'est suivant la proportion de sel de Mg qu'on aura ou qu'on n'aura pas de carbonate simple vers la fin de la précipitation. Or, cet enseignement est en parfait accord avec la représentation géométrique adoptée, car nous avons trouvé que ce sont les faibles teneurs en sel de Mg, qui assurent la pureté du carbonate double, et une faible teneur en sel de Mg a pour résultat d'amener la position initiale du point figuratif au voisinage du côté AB et par conséquent de le faire tomber à l'intérieur du triangle LMP, domaine de pureté du carbonate double.

On peut résumer tous ces résultats dans les formules suivantes : *C'est la proportion centésimale de CO^3KH qui commande la nature du précipité initial; mais c'est la proportion centésimale du sel de Mg qui commande la pureté ou l'impureté du carbonate double.*

VII. — VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES.

Nous venons de constater une concordance générale et pour ainsi dire sommaire, entre le calcul et l'expérience; il nous reste à voir si cet accord se poursuit jusque dans les détails, ce qui fortifiera la valeur de cette concordance.

Nous avons déjà vu qu'à une pression et une température données le changement dans la nature du carbonate formé se fait toujours pour une même valeur de la concentration de CO^3KH , c'est-à-dire pour une même teneur centésimale de mélange en CO^3KH . Si, laissant la pression constante, nous faisons varier la température, nous savons que la concentration limite varie en même

temps, et nous avons déterminé trois valeurs de λ correspondant aux températures de 8° , 15° et 26° - 27° . Portons (fig. 25) en abscisses ces températures, et en ordonnées sur une droite $O\lambda$ les trois valeurs correspondantes de la concentration-limite. Nous déterminons ainsi trois points d'une courbe, sensiblement rectiligne du reste, que nous appellerons pour abrégier *la courbe du déplacement de la ligne frontière*. Cette courbe doit partager le plan de la figure en deux régions. La région supérieure ne doit contenir que des points figurant des valeurs de la température et de la concentration en CO^3KH pour lesquelles le produit initial de la double décomposition est toujours du carbonate double; nous l'appellerons pour abrégier le *domaine de formation du carbonate double*.

La région inférieure, au contraire, ne doit renfermer que des points figurant des valeurs de la température, et

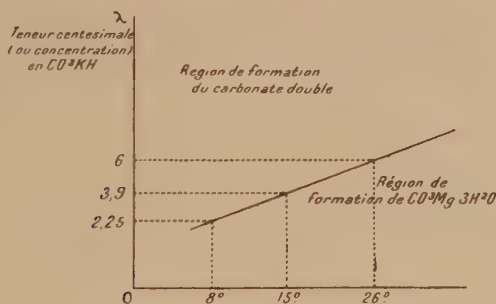


Fig. 25.

de la concentration pour lesquelles le produit de la double décomposition est toujours du carbonate simple : c'est la région de formation du carbonate simple.

Or, mes expériences vérifient pleinement cette distribution comme on peut le voir sur la figure 26. Sur cette figure sont affectés du signe (+) tous les points correspondant à des solutions dont la température et la con-

centration initiale en CO^3KH étaient telles que ces solutions ont été le siège d'une formation initiale de carbonate double. Les mélanges ayant donné du carbonate simple sont affectés du signe (.). On voit que ces deux sortes de points se distribuent très exactement, de part et d'autre de la courbe de déplacement de la ligne frontière, dans les deux régions qui leur conviennent.

Auprès de chaque point est en outre placé un numéro d'ordre qui reproduit celui de l'expérience dont ce point résume en quelque sorte et figure les résultats. Ces numéros d'ordre sont reproduits dans le Tableau d'expériences ci-après. Chaque Tableau comporte les indications suivantes : 1^o température à laquelle l'expérience a été faite; 2^o la concentration-limite en CO^3KH pour cette température, c'est-à-dire la concentration indiquée par la position de la ligne frontière; 3^o les poids des deux sels employés, et le poids total d'eau dans lequel ils ont été dissous : ces poids permettent de calculer la concentration initiale de CO^3KH dans la liqueur; mais par surcroît de précaution, cette concentration a été déterminée directement dans chaque cas, par un dosage alcalimétrique avec le phénol-phtéleïne comme indicateur.

Disons enfin que les expériences dont nous reproduisons ci-après les données ont été choisies à dessein parmi celles qui établissent une opposition radicale entre les prévisions qu'on pouvait tirer des règles formulées par les auteurs qui nous ont précédé et les prévisions que donnent les règles que nous avons établies par nos expériences personnelles. Ainsi, toutes les solutions marquées d'une croix sur la figure et qui par conséquent ont donné du carbonate double, ces solutions auraient dû donner du carbonate simple, d'après les anciens auteurs. De même tous les points marqués du signe (.) ont donné du carbonate simple, et ils auraient dû s'en tenir aux anciennes règles, donner du carbonate double. Le choix de ces

expériences souligne d'une façon décisive l'inexactitude des anciennes règles, et confirme celles que nous avons formulées pour la prévision de la nature du carbonate formé au début de la précipitation.

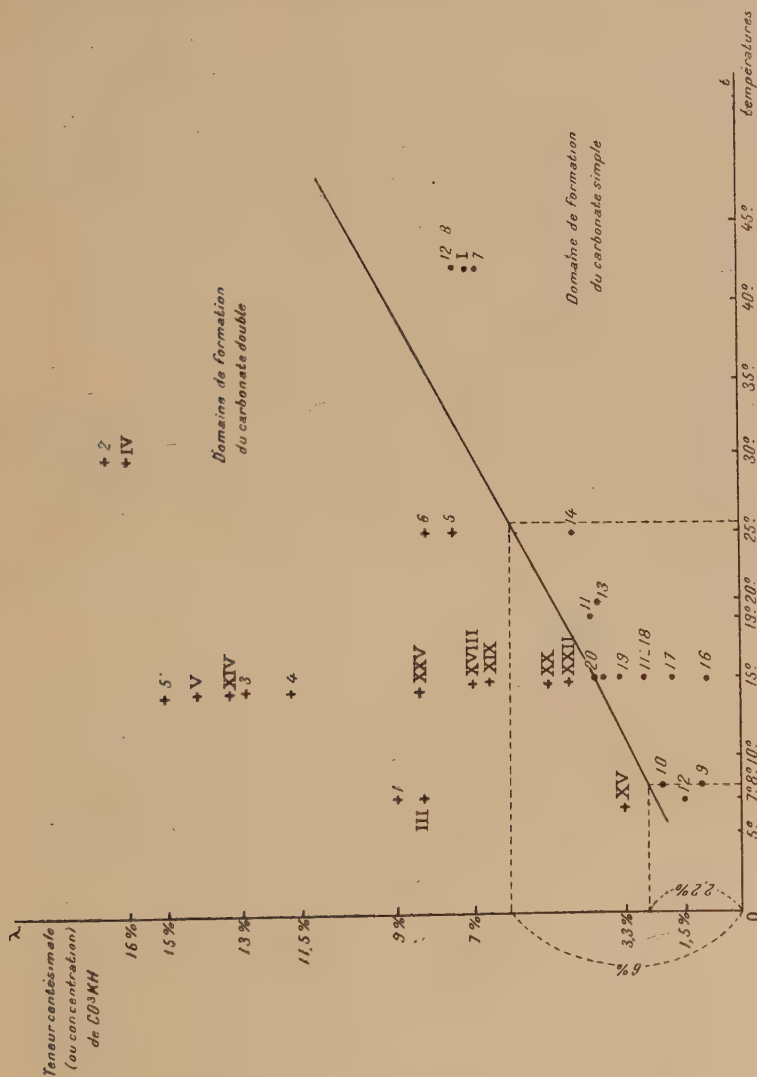


Fig. 26.

TABLEAU DES EXPÉRIENCES.

EXPÉRIENCES A 7°.

Numéro de l'expérience.	Nature des solutions mélangées	Concentration de CO^3KH > 2 ⁵ , 2 p. 100 : carbonate double.		Poids de CO^3KH .	Concentration de CO^3KH .	Résultat.
		Règle.	Poids total d'eau.			
12	sel.... eau...	Concentration de CO^3KH > 2 ⁵ , 2 p. 100 : carbonate double.	20 100	7,5 380	$\frac{7,5}{4,8} = 1,5$	$\text{CO}^3\text{Mg. 3H}^2\text{O}$
XV	sel.... eau...		20 50	11,7 280		
					$\frac{11,7}{3,8} = 3,3$	carbonate double

EXPÉRIENCES A 8°.

Numéro de l'expérience.	Nature des solutions mélangées	Concentration de CO^3KH > 2 ⁵ , 8 pour 100 sel double.		Poids de CO^3KH .	Concentration de CO^3KH .	Résultat.
		Règle.	Poids total d'eau.			
I	sel.... eau...	Concentration de CO^3KH > 2 ⁵ , 8 pour 100 sel double.	40 50	12,5 100	$\frac{12,5}{1,5} = 9$	carbonate double
III	sel.... eau...		10 50	12,5 100		
9	sel.... eau...	Concentration de CO^3KH > 2 ⁵ , 8 pour 100 $\text{CO}^3\text{Mg. 3H}^2\text{O}$.	1 50	0,65 4,8	$\frac{0,65}{0,54} = 1,1$	$\text{CO}^3\text{Mg. 3H}^2\text{O}$
10	sel.... eau...		1 50	1,3 9,6		
					$\frac{1,3}{0,59} = 2,1$	$\text{CO}^3\text{Mg. 3H}^2\text{O}$

EXPÉRIENCES A 15°.

Concentration limite de $\text{CO}^3\text{KH} = 3^8, 6$ pour 100.

Règle... { Pour des concentrations de $\text{CO}^3\text{KH} > 3^8, 6$ pour 100 on a le carbonate double.
 » » $\equiv 3^8, 6$ » $\text{CO}^3\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}.$

ÉTUDE DE QUELQUES ÉQUILIBRES.

113

Numéro de l'expérience.	Nature des solutions mélangées		Poids total d'eau.	Poids de $\text{CO}^3\text{KH}.$	Concentration de $\text{CO}^3\text{KH}.$ P. 100.	Résultat.
	$\text{CO}^3\text{KH}.$	$\text{MgCl}^2, 6\text{H}^2\text{O}.$				
3	sel.... 50 eau... 180	200 200	380	50	$\frac{50}{3,8} = 13,0$	carbonate double
4	sel.... 150 eau... 1000	350 300	1300	150	$\frac{150}{13} = 11,5$	carbonate double
5'	sel.... 200 eau... 1000	250 300	1300	200	$\frac{200}{13} = 15$	carbonate double
XIV	sel.... 20 eau... 100	3 50	150	20	$\frac{20}{1,5} = 13,3$	carbonate double
XXV	sel.... 12,5 eau... 50	7 100	150	12,5	$\frac{12,5}{1,5} = 8,3$	carbonate double
V	sel.... 200 eau... 1000	400 400	1400	200	$\frac{200}{14} = 14,4$	carbonate double
11'	sel.... 15 eau... 100	50 470	570	15	$\frac{15}{5,7} = 2,6$	$\text{CO}^3\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$

EXPÉRIENCES A 15° (*suite*).Concentration limite de $\text{CO}^2\text{KH} = 3^{\frac{5}{6}}, 6$ pour 100.

Règle... { Pour des concentrations de $\text{CO}^2\text{KH} > 3^{\frac{5}{6}}, 6$ pour 100 on a le carbonate double.
 » { $\approx 3^{\frac{5}{6}}, 6$ pour 100 on a $\text{CO}^2\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$.

Numéro de l'expérience.	Nature des solutions mélangées		Poids total d'eau.	Poids de CO^2KH .	Concentration de CO^2KH .	Résultat.
	CO^2KH .	$\text{MgCl}^2, 6\text{H}^2\text{O}$.				
16	sel....	1 5	101	1	$\frac{1}{101} = 1$	$\text{CO}^2\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$
	eau...	6,5 95				
17	sel....	2 5	108	2	$\frac{2}{108} = 1,9$	$\text{CO}^2\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$
	eau...	13 95				
18	sel....	3 5	114,8	3	$\frac{3}{115} = 2,6$	$\text{CO}^2\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$
	eau...	19,8 95				
19	sel....	4 5	121	4	$\frac{4}{121} = 3,3$	$\text{CO}^2\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$
	eau...	26 95				
20	sel....	5 5	127,8	5	$\frac{5}{128} = 3,9$	$\text{CO}^2\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$
	eau...	32,8 95				
XVIII	sel....	15 6	214	15	$\frac{15}{2,14} = 7$	carbonate double
	eau...	100 114				
XIX	sel....	15 6,5	223	15	$\frac{15}{2,23} = 6,7$	carbonate double
	eau...	100 123				

EXPÉRIENCES A 15° (*suite*).

Concentration limite de $\text{CO}_3\text{KH} = 3^{\frac{5}{6}}$ pour 100.

Règle... { Pour des concentrations de $\text{CO}_3\text{KH} > 3^{\frac{5}{6}}$ pour 100 on a le carbonate double.
 » { $\approx 3^{\frac{5}{6}}$ pour 100 on a $\text{CO}_3\text{Mg} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Numéro de l'expérience.	Nature des solutions mélangées		Poids total d'eau.	Poids de CO_3KH .	Concentration de CO_3KH .	Résultat.
	CO_3KH .	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.				
XX	sel.... 15 ^g	10 ^g	290 ^g	15 ^g	$\frac{15}{2,9} = 5,1$	carbonate double
	eau... 100	190				
XXI	sel.... 5	2	136	5	$\frac{5}{1,36} = 3,6$	$\text{CO}_3\text{Mg} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	eau... 38	98				
XXII	sel.... 7	2	151	7	$\frac{7}{1,51} = 4,6$	carbonate double
	eau... 53	98				

EXPÉRIENCE A 19°.

Concentration limite à 19° = $3^{\frac{5}{6}}$ pour 100. Règle. { Concentration de $\text{CO}_3\text{KH} > 3^{\frac{5}{6}}$ p. 100 carbonate double.
 » { $\approx 3^{\frac{5}{6}}$ p. 100 $\text{CO}_3\text{Mg} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

11	sel.... 20	50	500	20	$\frac{20}{3} = 4$	$\text{CO}_3\text{Mg} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	eau... 400	100				

EXPÉRIENCES A 20°.

Concentration limite à 20° = 4^g pour 100. Règle. { Concentration de CO³KH > 4^g pour 100 carbonate double.
 » » 4^g pour 100 CO³Mg. 3 H²O.

Numéro de l'expérience.	Nature des solutions mélangées		Poids total d'eau.	Poids de CO ³ KH.	Concentration de CO ³ KH. P. 100.	Résultat.
	CO ³ KH.	MgCl ² . 6 H ² O.				
13	sel....	300 ^g	{ 5000 ^g	200 ^g	200 ^g 50	CO ³ Mg. 3 H ² O
	eau...	2000				

EXPÉRIENCES A 26°-27°.

Concentration limite à 26°-27° = 4^g p. 100. Règle. { Concentration de CO³KH > 4^g,6 p. 100 carbonate double.
 » » < 4^g,6 p. 100 CO³Mg. 3 H²O.

5	sel....	8,4	{ 111	8,4	8,4 1,11	carbonate double
	eau...	62				
6	sel....	10,4	{ 124	10,4	10,4 1,24	carbonate double
	eau...	75				
14	sel....	3,6	{ 80,8	3,6	3,6 0,8	CO ³ Mg. 3 H ² O
	eau...	30,8				

EXPÉRIENCES A 30°.

Concentration limite à 30° = 5^g pour 100. Règle. { Concentration de CO³KH > 5^g p. 100 carbonate double.
 » » 5^g p. 100 CO³Mg. 3 H²O.

2	sel....	50	{ 300	50	50 3	carbonate double.
	eau...	200				

EXPÉRIENCES A 30° (suite).

Concentration limite à 30° = 5^g pour 100. Règle. { Concentration de CO³KH > 5^g pour 100 carbonate double.
 » » 5^g pour 100 CO³Mg.3H²O.

Numéro de l'expérience.	Nature des solutions mélangées		Poids total d'eau.	Poids de CO ³ KH.	Concentration de CO ³ KH. P. 100.	Résultat.
	CO ³ KH.	Mg Cl ² .6H ² O.				
IV	sel.... 50 ^g	100 ^g	300 ^g	50 ^g	$\frac{50}{3} = 16,6^{(1)}$	carbonate double.
	eau... 200	100				

EXPÉRIENCES A 40° et 45°.

Concentration limite $\geq 9^g, 8$ pour 100 (2).			Règle : Concentration de $\text{CO}^3\text{KH} < 9^g, 8$ pour 100 $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$.				
12' (à 40°)	sel....	200	500	2600	200	$\frac{200}{26} = 7,6$	$\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$
	eau...	1600	1000				
7 (à 45°)	sel....	50	40	700	50	$\frac{50}{7} = 7$	$\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$
	eau...	400	300				
8 (à 45°)	sel....	55	30	700	55	$\frac{55}{7} = 7,6$	$\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$
	eau...	400	300				
1 (à 45°)	sel....	50	30	650	50	$\frac{50}{6,5} = 7,1$	$\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$
	eau...	400	250				

(1) Chiffre donné par dosage direct.

(2) On a seulement déterminé à ces températures qu'il n'y a pas de combinaison entre CO³Mg.3H²O et une solution de CO³KH au titre de 9^g,8 pour 100.

Une seconde vérification s'impose maintenant. Nous avons délimité par l'analyse mathématique ce que nous avons appelé le *domaine de pureté* et le *domaine d'impureté* du carbonate double, c'est-à-dire tracé *a priori* le contour de deux aires dont l'une, celle du triangle LMP (fig. 27), doit contenir exclusivement des points représentant des compositions initiales des mélanges ternaires qui donnent par double décomposition du carbonate double pur, tandis que l'autre aire, celle du triangle LPR,

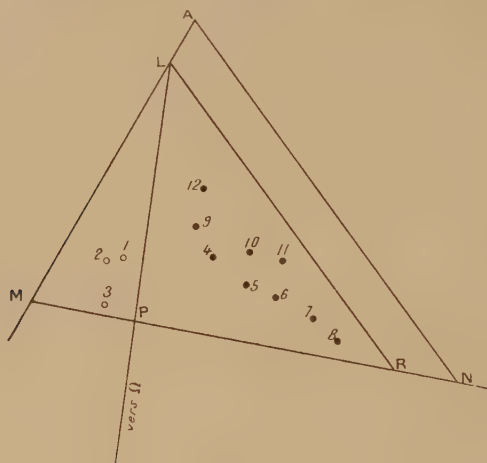


Fig. 27.

doit contenir exclusivement des points donnant du carbonate double plus ou moins souillé de carbonate simple. Ici encore nous devons nous assurer que la réalité est bien conforme à cette répartition, et cette vérification est d'autant plus nécessaire que les limites des deux domaines ont été déterminées par voie purement mathématique sans aucun appel à l'expérience.

Or, voici un certain nombre de mélanges ternaires de composition déterminée aboutissant, les uns à la formation de carbonate double pur, les autres à la formation de carbonate double impur.

1° *Composition centésimale de mélanges donnant
du carbonate double pur.*

	v_0 . CO ² KH p. 100.	u_0 . Mg Cl ² p. 100.	y_0 . H ² O p. 100.
1.....	13,8	4,0	82,2
2.....	14,0	3,0	82,7
3.....	16,0	4,5	79,5

2° *Composition centésimale de mélanges donnant
du carbonate double impur.*

	v_0 . CO ² KH p. 100.	u_0 . Mg Cl ² p. 100.	y_0 . H ² O p. 100.
4.....	8,3	9,0	82,0
5.....	7,4	12	80,6
6.....	6,5	14	79,5
7.....	5,3	17	77,7
8.....	4,5	19	76,5
9.....	7,8	7,1	85,1
10.....	6	11	83
11.....	4,5	13,5	63
12.....	6	6,2	88

Un premier coup d'œil sur ces Tableaux nous montre que dans le premier les teneurs centésimales en Mg Cl² sont toutes plus faibles que dans le second. L'expérience nous apprend donc que les très faibles proportions de ce sel assurent la pureté du carbonate double. Cela est parfaitement conforme à ce qui a été trouvé mathématiquement pour les deux domaines de pureté et d'impureté du carbonate double. Mais ce n'est là qu'une première vérification approximative qu'il faut serrer de plus près en situant dans le triangle équilatéral les points figuratifs des compositions initiales rapportées dans les Tableaux ci-dessus.

(A cause de la faible étendue des triangles LPR et LMP qui représentent ces deux domaines, la figure 27 est à une échelle triple, et ne représente que la partie supérieure du triangle équilatéral.)

La droite LR est la ligne frontière; entre les domaines des deux carbonates, la ligne MN est la séparation entre la zone inactive, et la zone supérieure active; la droite LP est la ligne de séparation des deux domaines de pureté et d'impureté : Les systèmes portés sur le Tableau I sont figurés par un cercle vide o, et ceux du Tableau II par des cercles pleins ●.

En situant ainsi les points figuratifs, nous constatons que les premiers (o) tombent dans la région du carbonate double pur, et que les seconds tombent dans le domaine du carbonate impur.

VIII. — MANIÈRES DE COMPOSER LES MÉLANGES DONNANT DU CARBONATE DOUBLE PUR.

I. Pour préparer du carbonate double pur, on est condamné à perdre une certaine quantité de $\text{CO}^3 \text{KH}$ qui demeure inutilisé à la fin de la réaction, puisque le point figuratif doit terminer sa course sur AB entre L et M (fig. 27). Cette perte sera réduite au minimum lorsque le terminus coïncidera avec le point L, c'est-à-dire toutes les fois que la position initiale du point figuratif sera quelque part sur la ligne LP. Tous les points de cette trajectoire ont donc la propriété de réduire au minimum les pertes de $\text{CO}^3 \text{KH}$ et donner le rendement maximum en carbonate double pur. Pour préparer un mélange qui remplisse ces conditions, il suffit de prendre un point quelconque sur le segment de cette droite compris dans la zone active, puis de mesurer à l'aide du quadrillage les distances respectives de ce point aux trois côtés du triangle équilatéral : les trois nombres ainsi trouvés donneront la composition initiale du mélange ternaire remplissant la condition voulue.

II. Dans ces mêmes conditions de rendement maximum, si l'on devait opérer sur un poids déterminé de $\text{CO}^3 \text{KH}$,

la position initiale du point figuratif M_0 serait déterminée par la condition d'utiliser au mieux le poids donné de $CO^3 KH$. Supposons qu'on ait à sa disposition 13^e de $CO^3 KH$; le problème reviendrait à préparer un mélange renfermant 13 pour 100 de $CO^3 KH$. Pour trouver sa composition, on chercherait l'intersection de la parallèle menée à 13 unités de longueur du côté AC avec la droite LQ et l'on aurait la position du point figuratif de la composition initiale, ce qui permettrait de calculer le pourcentage correspondant de l'eau et du sel de Mg. (Dans tous ces calculs, le poids trouvé pour le sel de Mg supposant que ce sel est anhydre, il faudrait le réduire en poids de sel hydraté à l'aide d'un facteur facile à calculer dans chaque cas.)

Cette manière d'opérer convient aussi aux mélanges renfermant 130^g ou 1300^g, ou 1^g,3 de CO³ KH. Il suffit de multiplier les poids trouvés dans le cas où l'on opérait sur 13^g par 10, 100 ou de les diviser par 10.

III. On peut aussi se passer de mesures sur le triangle équilatéral et résoudre le problème par le calcul. Voici comment on y arriverait aisément. On dispose de 13^g de

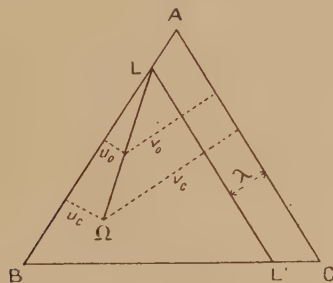


Fig. 28.

$\text{CO}^3 \text{KH}$ à l'aide desquels il faudra préparer une solution contenant, pour 100^g de son poids total, précisément ces 13^g. On aura donc $v_0 = 13$, et comme la position

initiale du point figuratif doit être sur la droite $L\Omega$, on aura par suite de la similitude des triangles (*fig.* 28)

$$\frac{u_0}{u_c} = \frac{v_0 - \lambda}{v_c - \lambda},$$

u_c et v_c étant les distances du point cardinal Ω aux côtés AB et AC. On tire de là

$$u_0 = \frac{v_0 - \lambda}{v_c - \lambda} u_c,$$

formule qui donne la proportion centésimale de $MgCl^2$ dans le mélange ternaire.

On a trouvé que

$$u_c = 21 \quad \text{et} \quad v_c = 67.$$

La formule ci-dessus est générale. Dans le cas particulier que nous avons supposé, on aurait, si $\lambda = 3$,

$$v_0 = \frac{13 - 3}{67 - 3} 21 = 3,2 \text{ pour } 100,$$

$$y_0 = 100 - (10 + 3,2) = 86,8 \text{ pour } 100.$$

IV. On pourrait aussi faire un calcul moins rigoureux quoique très approché, mais bien plus commode. Reprenons le cas précédent où l'on avait 13^g de CO^3KH et où la concentration limite du point terminus était de 3 pour 100. Admettons que cela veut dire qu'il restera dans la solution après réaction 3^g de CO^3KH inutilisé, ce qui est inexact puisqu'alors il n'y a plus 100^g de solution étant donné qu'il s'est précipité du carbonate insoluble. Mais comme nous avons dû employer, pour placer le mélange dans la zone active, 20 à 30 fois plus d'eau que l'exige l'équation de réaction, et comme de plus il reste dans la solution du KCl , nous pouvons dire que le mélange ne subira qu'une faible variation de poids (à peu près $\frac{1}{10}$). Mais alors, si nous admettons qu'il reste 3^g de CO^3KH par 100^g de mélange mis en expérience, la réac-

tion ne fera donc disparaître que 10^6 de ce sel. Or, d'après les équations de réaction, pour 1^5 de $\text{CO}^3 \text{KH}$ il disparaît $0^5,31$ de MgCl^2 anhydre (chiffre facile à retrouver); on peut donc calculer facilement le poids de sel de Mg à employer pour qu'il soit totalement épuisé lorsque la concentration de $\text{CO}^3 \text{KH}$ sera devenue 3 pour 100, ce qui indiquera que le point figuratif est sur le côté AB. Par cette méthode, on trouve qu'il faudrait employer dans le cas supposé $3^5,1$ de MgCl^2 : la méthode rigoureuse avait donné dans le même cas $3^5,2$.

On n'arrive donc pas exactement au rendement maximum, mais on obtient toujours du carbonate double pur, et cette méthode a l'avantage d'être d'une plus grande commodité, et réellement pratique, puisqu'elle n'exige ni construction graphique, ni formule spéciale, ni connaissance des coordonnées du point cardinal. Elle ne nécessite que la connaissance de la concentration limite des domaines des deux carbonates à la température à laquelle on veut opérer.

Confirmation de la règle donnée pour la préparation des deux carbonates.

J'ai pu trouver dans le travail de Knorre (*loc. cit.*) une confirmation de la règle que j'ai donnée pour la préparation des deux carbonates.

Dans une expérience, il avait mis dans 150^5 d'eau 50^5 de $\text{SO}^4 \text{Mg}.7 \text{H}^2\text{O}$ et 10^6 de $\text{CO}^3 \text{KH}$. Il voulait préparer du $\text{CO}^3 \text{Mg}.3 \text{H}^2\text{O}$ et, conformément aux anciennes données, il avait mis un excès de sel de Mg. Or, à l'analyse, il trouva que le produit était principalement formé de carbonate simple, mais souillé de faibles quantités de carbonate double. Ceci s'explique très bien avec la règle que nous avons formulée. La concentration initiale de $\text{CO}^3 \text{KH}$ dans la solution était de $\frac{10}{2,1} = 4,7$ pour 100.

Knorre ne donne aucune indication sur la température à laquelle il a opéré, mais par d'autres passages de son Mémoire, on peut conclure que ses expériences ont été faites à la température du laboratoire vers 15°-16°. Comme à cette température il ne faut pas dépasser 3,3 pour 100 pour la concentration de $\text{CO}^3 \text{KH}$, si l'on veut rester dans le domaine du carbonate simple, on voit immédiatement que la composition du système le mettait dans le domaine du carbonate double, et l'on comprend pourquoi la majeure partie seulement du sel obtenu était formé de $\text{CO}^3 \text{Mg} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, et pourquoi il s'y trouvait mêlé du carbonate double.

Dans une autre expérience, Knorre dit qu'ayant opéré sur une solution analogue à la précédente, sauf qu'elle renfermait une quantité double de $\text{CO}^3 \text{KH}$, il obtint du carbonate de Mg trihydraté renfermant une quantité plus abondante de carbonate double. Cela n'a rien qui puisse nous surprendre, au contraire, car la concentration initiale de $\text{CO}^3 \text{KH}$ au lieu d'être de 4,7 pour 100, comme dans le cas précédent, était de 6,8 pour 100.

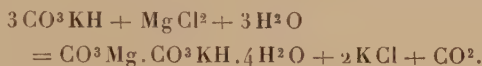
Nous avons été particulièrement heureux de trouver ces accidents d'expérience chez des auteurs qui ont préparé ces deux carbonates à l'aide des anciennes données.

IX. — EXTENSION AU CARBONATE SIMPLE DES RÉSULTATS TROUVÉS POUR LE CARBONATE DOUBLE.

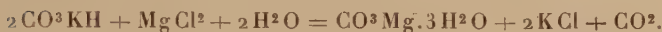
L'accord que nous avons constaté entre la théorie et l'expérience pour la préparation du carbonate double nous autorise à aborder de la même manière les problèmes pratiques qui peuvent se présenter dans la préparation du carbonate simple. Mais la solution de ces problèmes suppose une extension préalable des résultats que nous avons obtenu pour le carbonate double, sur la formation

duquel ont porté nos développements mathématiques.

La différence essentielle entre la formation du carbonate double et celle du carbonate simple réside dans les équations représentatives de la réaction qui leur donne naissance. Pour le carbonate double, cette équation est, comme nous l'avons vu,



Pour le carbonate simple, cette équation est



Il est bien évident que tous les calculs faits dans le cas où la réaction chimique était représentée par la première équation sont également valables pour une réaction représentée par la seconde, à la condition d'y apporter les changements nécessaires, c'est-à-dire d'y remplacer $3 \text{CO}^3 \text{KH}$ par $2 \text{CO}^3 \text{KH}$ et $3 \text{H}^2 \text{O}$ par $2 \text{H}^2 \text{O}$. Par conséquent, en dirigeant les calculs comme nous l'avons fait pour le carbonate double, nous trouverions que le point figuratif qui se déplace dans le domaine du carbonate simple à partir d'une position initiale définie par les coordonnées triangulaires (u_0, v_0, y_0) , décrit une trajectoire dont l'équation générale exprimée à l'aide des coordonnées triangulaires courantes est

$$\begin{aligned} \frac{1}{\text{MgCl}^2} \left(\frac{v_0}{2 \text{CO}^3 \text{KH}} - \frac{\gamma_0}{2 \text{H}^2 \text{O}} \right) u \\ + \frac{1}{2 \text{CO}^3 \text{KH}} \left(\frac{\gamma_0}{2 \text{H}^2 \text{O}} - \frac{u_0}{\text{MgCl}^2} \right) v \\ + \frac{1}{2 \text{H}^2 \text{O}} \left(\frac{u_0}{\text{MgCl}^2} - \frac{v_0}{2 \text{CO}^3 \text{KH}} \right) \gamma = 0. \end{aligned}$$

Cette trajectoire du point figuratif est donc, dans ce domaine aussi, rectiligne et passe toujours par un point fixe dont les coordonnées triangulaires sont assujetties

aux relations

$$\frac{u'_c}{\text{Mg Cl}^2} = \frac{v'_c}{2 \text{CO}^3 \text{KH}} = \frac{\gamma'_c}{2 \text{H}^2 \text{O}} = \frac{h}{2 \text{CO}^3 \text{KH} + \text{Mg Cl}^2 + 2 \text{H}^2 \text{O}},$$

d'où

$$u'_c = \frac{\text{Mg Cl}^2}{2 \text{CO}^3 \text{KH} + \text{Mg Cl}^2 + 2 \text{H}^2 \text{O}} h = \frac{94}{330} = 28,$$

$$v'_c = \frac{2 \text{CO}^3 \text{KH}}{2 \text{CO}^3 \text{KH} + \text{Mg Cl}^2 + 2 \text{H}^2 \text{O}} h = \frac{200}{330} = 60,6,$$

$$\gamma'_c = \frac{2 \text{H}^2 \text{O}}{2 \text{CO}^3 \text{KH} + \text{Mg Cl}^2 + 2 \text{H}^2 \text{O}} h = \frac{36}{330} = 11.$$

Ce sont les coordonnées triangulaires d'un second point cardinal que nous appellerons Ω' . Ce point jouit, pour tout ce qui concerne le carbonate simple, des mêmes propriétés que le premier point cardinal Ω , dont il est du reste distinct, pour ce qui concerne la formation du carbonate double. Ainsi, étant donnée la position M'_0 d'un point figuratif dans le domaine du carbonate simple, il suffira de joindre M'_0 à Ω' pour avoir la trajectoire parcourue par ce point dans ce domaine.

On démontrerait aussi que le sens dans lequel chemine le point figuratif a pour effet de l'éloigner du point cardinal.

Il suit de là que, si le point figuratif (*fig. 29*) part du

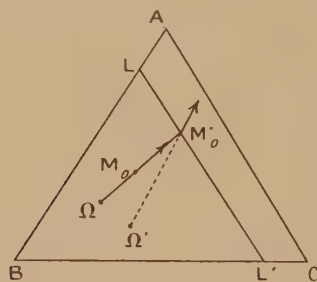


Fig. 29.

domaine du carbonate double et pénètre ultérieurement dans le domaine du carbonate simple en un point M'_0 de

la frontière, c'est ce point qu'il faudra considérer comme la position initiale et joindre au second point cardinal pour déterminer le parcours du point figuratif dans le domaine du carbonate simple. Ainsi le point figuratif aura d'abord cheminé dans le domaine du carbonate double suivant la droite ΩM_0 , puis arrivé en M'_0 , il continuera sa route suivant la droite $\Omega' M'_0$. Il subira donc en M'_0 , à l'endroit où il change de domaine, une déviation comparable à la déviation d'un rayon lumineux changeant de milieu.

Il y a cependant une différence. En Optique, il y a un rayon qui ne subit pas de déviation en passant d'un milieu dans un autre d'indice de réfraction différent : c'est le rayon d'incidence normale. Ici, il y a une trajectoire qui ne subit pas de déviation en passant d'un domaine dans l'autre, mais ce n'est pas la trajectoire normale à la frontière, mais la trajectoire qui passerait à la fois par les deux points cardinaux Ω et Ω' . Ce fait ne peut pas se produire dans les conditions ordinaires de température et de pression. Cela pourrait se produire dans des conditions qui abaisseraient la ligne frontière LL' et la frontière de la zone inactive au-dessous des deux points cardinaux. Cette isocline commune aux deux réseaux aurait la propriété que tout point figuratif ayant quelque part sur elle son origine continuerait de la suivre pendant tout son trajet, à travers le triangle équilatéral, d'abord dans le domaine du carbonate double, puis dans le domaine du carbonate simple.

Préparation du carbonate de magnésium hydraté.

Les résultats que nous venons d'établir pour le carbonate simple nous permettent de résoudre les problèmes pratiques qui pourraient se présenter dans la préparation de ce sel.

nate simple. Par la mesure de la distance de ces points au côté AC, on aura le pourcentage du sel de Mg, et par leur distance au côté AC, le pourcentage de CO^3KH dans le mélange; le pourcentage de l'eau sera la différence, avec 100, de la somme des deux pourcentages précédents.

III. Comme, dans le cas du carbonate double, nous pouvons nous passer de mesures sur le triangle équilatéral en connaissant les coordonnées du point cardinal. En se reportant à la figure 30, on voit en effet qu'on a les proportions

$$\frac{u'_0}{v'_0} = \frac{u'_c}{v'_c};$$

d'où

$$u'_0 = \frac{u'_c}{v'_c} v'_0 = \frac{28,5}{60,5} v'_0,$$

formule qui permet de calculer la concentration du sel de Mg, puisqu'on peut se donner la concentration initiale de CO^3KH v'_0 .

IV. Enfin, on peut se passer de toute construction et de toute formule, non pas d'une façon approchée, mais absolument rigoureuse. Sachant le poids de CO^3KH , sur lequel on veut opérer, on calcule de suite le poids de sel soluble de Mg qui lui correspond à l'aide de l'équation de réaction. En employant ce poids de sel de Mg, on est sûr que les deux sels générateurs disparaîtront exactement en même temps, par conséquent que le point figuratif passera par le point A, condition nécessaire comme nous l'avons établi ci-dessus. Il n'y aura plus qu'à prendre une quantité d'eau suffisante pour que la concentration de CO^3KH dans le mélange soit inférieure à la valeur de λ à la température et à la pression où l'on opère.

X. — CAS OU LA DOUBLE DÉCOMPOSITION SE FAIT A TEMPÉRATURE VARIABLE.

Dans tous les développements qui précèdent, nous avons toujours formellement supposé que la double décomposition était à la fois isothermique et isobare, c'est-à-dire se faisait tout entière à température et à pression constante. On peut maintenant rechercher ce qui se passerait si la température ou la pression variait en cours de double décomposition.

Nous laisserons de côté l'influence de la variation de pression, parce que cette étude ne présente aucun intérêt pratique. Il n'en est pas de même des variations de température et il importe d'étudier la marche de la réaction dans un cas qui peut se présenter facilement. Nous allons donc rechercher, par l'emploi du triangle équilatéral, ce que doivent produire les variations de température survenues au cours d'une double décomposition effectuée sous la pression, supposée constante, de l'atmosphère, puis nous confronterons les prévisions de la théorie avec les enseignements de l'expérience.

Nous avons établi expérimentalement que la position de la droite frontière LL' qui sépare les domaines respectifs de formation du carbonate double et du carbonate simple, s'éloigne du côté AC par une élévation de température et s'en rapproche par un abaissement. Nous avons trouvé d'autre part, à l'aide du calcul, que la direction de la trajectoire du point figuratif à travers l'un de ces domaines s'obtient en joignant la position initiale du point figuratif dans ce domaine au point cardinal relatif à ce même domaine, le sens dans lequel la trajectoire est parcourue étant tel que le point figuratif s'éloigne du point cardinal. Ces données nous permettront de résoudre le problème que nous nous sommes posés.

Supposons, pour fixer les idées, qu'au début même de

la double décomposition, le point figuratif de la composition initiale du mélange ternaire soit situé dans le domaine de formation du carbonate double. C'est donc ce sel qui se dépose en premier lieu, et cela jusqu'au moment où le point figuratif franchit la frontière LL' au point I (fig. 31). Ce point a donc décrit d'abord la trajec-

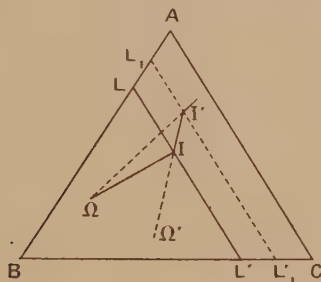


Fig. 31.

toire ΩI dans le domaine du carbonate double, puis il pénètre dans le domaine du carbonate simple en suivant le prolongement de la droite $\Omega' I'$. Si pendant le cheminement du point figuratif, à travers ce dernier domaine, la température de la liqueur s'abaisse avec une rapidité suffisante, la ligne frontière LL' se déplacera parallèlement à elle-même en se rapprochant du côté AC et, par suite, elle pourra rattraper le point figuratif en I' par exemple. Si la température continue de baisser et la ligne frontière de se rapprocher en conséquence de côté AC , le point figuratif va donc se trouver à nouveau en plein domaine de formation du carbonate double et, par conséquent, c'est ce dernier sel qui va se déposer, tandis que le point figuratif cheminera suivant le prolongement de la droite $\Omega' I'$.

On pourrait même théoriquement envisager le cas où la température de la liqueur subirait des oscillations diverses qui tantôt rapprocheraient, tantôt éloigneraient la frontière du côté AC ; mais, au point de vue pratique,

il importe surtout de se préoccuper du cas où la température s'abaisse d'une façon continue pendant la double décomposition. C'est ce qui arrive par exemple quand on prépare à chaud les solutions des deux sels, puis qu'on les mélange et qu'on abandonne le tout sans se préoccuper de ce qui se produit pendant que se fait la double décomposition. Alors on constate que, conformément aux prévisions de la théorie, la nature du carbonate déposé peut changer à diverses reprises au cours de la précipitation.

Ainsi ayant voulu préparer d'un coup une assez grande quantité de carbonate simple, j'ai dissous 100^g de $\text{MgCl}^2.6\text{H}^2\text{O}$ et 100^g de CO^3KH dans 1400^g d'eau à une température de 45°. Le pourcentage de CO^3KH dans le mélange ternaire était de 7 pour 100 et, dans ces conditions, le point figuratif de la composition du mélange est situé dans le domaine du carbonate simple : c'est ce dernier sel qui se déposa tout d'abord au sein de la liqueur chaude. Le lendemain, la liqueur s'étant refroidie à la température du laboratoire (15°-16°), la double décomposition qui se continuait avec sa lenteur coutumière donnait une croûte de gros cristaux de carbonate double. Cela provenait de ce que le déplacement de la ligne frontière, vers le côté AC, avait été plus rapide que celui du point figuratif, ce dernier s'était trouvé en plein domaine de formation du carbonate double.

Mais, au bout de quelques jours, le point figuratif, par suite de la double décomposition et de la diminution du CO^3KH , rattrapait à son tour la ligne frontière, immobilisée par la température à peu près constante du laboratoire et rentrait dans le domaine du carbonate simple. A ce moment des aiguilles de ce dernier sel vinrent flotter à la surface du liquide, conformément aux prévisions que permet l'emploi du triangle équilatéral (1).

(1) Cette étude de l'influence des variations de la température sur la

CONCLUSION.

Nous avons donc vérifié, d'une façon complète, l'accord entre la théorie et l'expérience, puisque cet accord s'étend à tous les domaines entre lesquels nous avons été amenés à diviser l'aire du triangle équilatéral. Il nous sera bien permis de dire que cette concordance est d'autant plus remarquable que l'expérience avait précédé la théorie. Toutes les expériences dont nous avons rapporté les résultats ci-dessus ont été faites avant que nous eussions pensé à l'emploi possible du triangle équilatéral et édifié par conséquent les démonstrations mathématiques que comporte ce mode de représentation géométrique. Notre esprit n'était donc pas disposé à subir, dans la conduite de nos expériences, l'influence d'idées préconçues, même d'une façon inconsciente.

En outre, cet accord montre toute la fécondité du mode de représentation géométrique que nous avons adopté. Et il semble bien, qu'en dehors de l'emploi du triangle équilatéral, il soit impossible de définir avec exactitude les conditions de formation des deux carbonates que nous avons étudiés. L'échec de nos prédécesseurs dans cette voie montre suffisamment cette impossibilité. Comme nous l'avons vu dans la revue critique qui ouvre la première Partie de notre travail, ils avaient énoncé des conditions, dont les unes étaient manifestement arbitraires et dont les autres se présentaient avec une apparence

double décomposition n'est qu'un paragraphe d'un Chapitre plus général qui aurait pour titre *Variation d'étendue des domaines respectifs des deux carbonates sous l'influence des changements de température et de pression*. Cette étude peut se faire facilement par la discussion des équations qui relient les droites frontières des différents domaines à la température et à la pression. Mais comme elle est purement théorique, nous ne l'avons pas insérée dans ce travail, nous en avons seulement tiré la partie pratique que nous venons d'exposer ici.

rationnelle qui n'était qu'une illusion. Seul l'emploi du triangle équilatéral a pu nous permettre de faire la lumière sur cette préparation.

Il est permis, du reste, de prévoir que la même méthode pourrait permettre de résoudre à l'avenir des problèmes analogues. La double décomposition de deux sels en solution aqueuse est un phénomène banal en Chimie, ainsi que la participation de l'eau à cette réaction par la formation de sels hydratés. Mais ce qui est particulier à la double décomposition que nous venons d'étudier, c'est la possibilité d'obtenir deux sels hydratés différents (le carbonate double et le carbonate simple) suivant la composition initiale du mélange ternaire, et cela à une même température et à une même pression. Au contraire, dans la plupart des cas usuels, chaque sel hydraté susceptible de se former le fait surtout dans un certain intervalle de température et de pression qui lui est propre. Telle est la différence essentielle entre le cas ordinaire de la formation des sels hydratés par double décomposition et le cas que nous avons étudié. Mais tous les cas analogues à celui que nous venons de traiter dans cette seconde Partie seraient également justiciables de la même méthode.

XI. — ANALYSE DE QUELQUES PRÉCIPITÉS DE CARBONATE DOUBLE ET DE CARBONATE TRIHYDRATÉ.

Dans le Tableau suivant (p. 139) sont réunis quelques résultats d'analyse des carbonates obtenus par la méthode que je viens d'exposer. Auparavant, je ferai remarquer qu'on distingue très facilement les deux sels au microscope, même sous un faible grossissement. Les cristaux de $\text{CO}_3 \text{Mg} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ sont des aiguilles très fines, qui parfois flottent librement dans l'eau mère, mais plus souvent semblent toutes rayonner d'un même point où elles paraissent fixées. Le carbonate double est en gros cristaux

prismatiques accolés les uns aux autres, en formant des macles. Il suffit d'avoir vu ces deux sortes de cristaux quelques fois pour les reconnaître facilement.

Dans les premières préparations, j'ai dosé soigneusement tous les éléments. Par la suite, après avoir reconnu les cristaux au microscope, je me suis contenté de doser un seul élément, MgO ou CO^2 , pour constater la concordance de l'analyse chimique et de l'analyse microscopique. Comme cette concordance s'est toujours trouvée réalisée dans quelques essais je me suis contenté de l'examen microscopique.

Le dosage de MgO a été fait par le phosphate ammoniaco-magnésien.

Le dosage de K^2O par le chloroplatinate de potassium.

Le dosage du gaz carbonique a été dosé par la méthode suivante :

Principe. — Ces deux carbonates étant insolubles, le gaz carbonique a été dégagé par une dissolution de SO^1H^2 ,

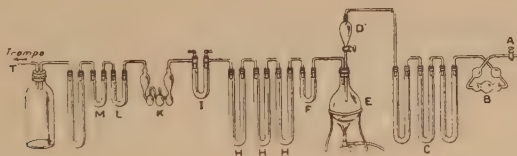


Fig. 32.

et recueilli dans de la potasse contenue dans des tubes tarés, dont l'augmentation de poids donne la quantité de gaz carbonique qu'ils ont absorbé.

Manuel opératoire. — Un poids connu de carbonate, 400^{mg} à 500^{mg} , est placé dans le petit ballon E (300^{cm^3}). Dans la boule D du tube à entonnoir, on met de l'acide sulfurique à $\frac{1}{10}$ (20 à 30^{m^3}). L'appareil est alors prêt pour le dosage.

On commence par faire un léger vide dans tout l'appareil à l'aide de la trompe T, puis on laisse tomber goutte à goutte l'acide sur le carbonate. Il est bon de mettre quelques centimètres cubes d'eau dans le ballon avec le carbonate pour rendre l'attaque de l'acide plus régulière. Le CO^2 se dégage et, à la faveur du léger vide qui existe dans la partie gauche de l'appareil, se rend vers les tubes tarés. Il passe d'abord dans le tube F qui est vide et dont nous verrons le rôle tout à l'heure, puis dans le tube H, qui contient des perles mouillées de $\text{SO}^4 \text{H}^2$, dans le tube H_2 qui contient de la ponce sulfurique, dans le tube H_3 qui contient de la ponce phosphorique, et enfin dans le tube témoin I qui contient aussi de la ponce phosphorique. Le gaz carbonique se dessèche dans les tubes $\text{H}_1, \text{H}_2, \text{H}_3$; le tube témoin montre qu'il arrive parfaitement sec aux tubes absorbants à potasse dont l'augmentation de poids ne sera due qu'au $\text{CO}^3 \text{K}^2$ formé. Le tube témoin I porte deux robinets de verre qui permettent de le peser à l'abri de l'humidité de l'air.

Le gaz carbonique, parfaitement desséché, arrive d'abord dans un tube de Mohr, contenant de la potasse de densité 1,48 (40° Baumé); cette concentration est celle qui est indiquée pour avoir une solution qui ne mousse pas par le barbotage et dont la tension de vapeur soit très faible. Le gaz passe ensuite dans le tube taré L à potasse fondue dont le rôle est double : absorber le gaz carbonique qui aurait échappé au tube de Mohr et retenir l'eau enlevée à la dissolution de potasse. La somme de variations de poids de ces deux tubes donne le poids de gaz carbonique dégagé du carbonate.

Les tubes absorbeurs sont suivis d'un tube témoin M, renfermant de la potasse fondue qui absorberait le gaz carbonique et l'eau, s'il en avait échappé aux tubes K et L. Après le tube M, vient un grand tube N qui renferme aussi de la potasse fondue. Il sert à protéger tous les tubes

absorbent contre une rentrée accidentelle d'air, contenant du CO^2 ou contre la vapeur d'eau émise par l'eau qui coule dans la trompe. Après lui, se trouve un grand flacon O de 3^l, qui joue le rôle de volant, pour régulariser le vide produit dans l'appareil par la trompe.

Lorsqu'on a fait couler goutte à goutte tout l'acide sulfurique, le carbonate est totalement décomposé et le gaz carbonique remplit le ballon et les tubes desséchants; on fait alors passer dans l'appareil un courant d'air parfaitement desséché et privé de CO^2 pour l'entraîner vers les tubes absorbent.

A cet effet, l'orifice du tube à entonnoir D porte un bouchon traversé par un tube qui le relie et, par son intermédiaire, relie toute la partie gauche de l'appareil, à une série de trois tubes en U, les tubes C renfermant de la potasse fondue. En avant de ces tubes se trouve un barboteur à boules contenant une solution de soude. La branche libre de ce tube porte un caoutchouc qu'on peut serrer avec une pince à vis. On règle ainsi la vitesse de rentrée de l'air pour qu'il passe lentement dans la solution de soude et sur la potasse fondue où il doit laisser tout son gaz carbonique. Cette absorption est parfaite lorsqu'on voit passer distinctement chaque bulle à travers la solution de soude.

Avant de me servir de cet appareil, j'ai vérifié de la manière suivante, que les tubes destinés à retenir le CO^2 de l'air et que les tubes desséchant remplissaient parfaitement leur rôle.

J'ai fait passer pendant 5 heures un courant d'air dans l'appareil, après avoir mis de l'eau dans le ballon E. Cette eau a été chauffée pendant 30 minutes au voisinage de l'ébullition. Le tube témoin I n'a varié que de 2^{mg}, ce qui prouve que l'air s'est parfaitement desséché. Le tube témoin M n'a pas varié, ce qui prouve que l'absorption de CO^2 a été parfaite. Comme contrôle, la somme des va-

riations de poids des tubes absorbeurs K et L a été nulle, ce qui montre que le gaz carbonique avait bien été retenu par les tubes C. (Les deux tubes avaient varié de poids en sens inverse, parce que l'air se mouille un peu dans la solution de potasse et transporte ainsi de l'eau dans le tube absorbeur L.)

Pour faire un dosage de carbonate avec exactitude, il faut faire passer l'air dépouillé de CO_2 , au moins pendant 4 heures, à la vitesse que j'ai indiquée. Vers la fin du dosage, on porte rapidement à l'ébullition le liquide qui se trouve dans le ballon E et qui pourrait retenir un peu de CO_2 en dissolution; il se dégage de la vapeur d'eau qui se condense dans le tube vide F, dont le rôle est donc d'empêcher les tubes desséchants H d'être mis trop rapidement hors d'usage. Pendant cette ébullition, il faut surveiller soigneusement la rentrée d'air en B, parce que l'augmentation de pression dans le ballon E pourrait produire un refoulement de l'air du côté des tubes C et causer une erreur de dosage. On peut éviter cet accident, soit en fermant la communication avec la partie droite de l'appareil au moyen du robinet du tube à entonnoir, soit en accélérant l'appel d'air de la trompe.

Cette méthode de dosage donne d'excellents résultats. Avant de l'employer pour des carbonates de formule inconnue, je l'ai expérimentée sur du bicarbonate de potasse. Elle m'a donné exactement le pourcentage connu de CO_2 dans ce sel. Dans la plupart des nombreux dosages que j'ai effectués, les variations maximum constatées ont été de 1^{mg} à 2^{mg} .

XII. — ANALYSE DE QUELQUES SELS.

Carbonate double $\text{CO}^3\text{Mg}.\text{CO}^3\text{KH}.4\text{H}^2\text{O}.$

Calculé pour $\text{CO}^3\text{Mg}.\text{CO}^3\text{KH}.6\text{H}^2\text{O}.$ Pour 100.	Trouvé.				
	III.	IV.	1.	2.	5.
CO^2 = 34,29	34	34,36	34,1	34	34,1
$\text{Mg}.\text{O}$ = 15,73	16,2	15,95	11	.	.
K^2O = 18,38	18,6	18,5	.	.	.
$\text{H}^2\text{O}(\text{p.différence})$ = 31,6	.	.	.	.	.
	100,00				

Carbonate de magnésium $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}.$

Calculé pour $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}.$ Pour 100.	Trouvé.				
	6.	11.	8.	10.	12.
CO^2 = 31,79	31,6	31,9	31,7	31,2	31,5
$\text{Mg}.\text{O}$ = 29,16	29,8	29,7	29,6	.	.
$3\text{H}^2\text{O}(\text{pardiffér.})$ = 39,05	.	.	.	.	.
	100,00				

Les carbonates portent le numéro de la préparation dont ils proviennent. Cette numérotation est la même que précédemment.

TROISIÈME PARTIE.

ÉTUDE SUR LES ÉQUILIBRES ENTRE LES SOLUTIONS
DE CO^3KH ET LES DEUX CARBONATES $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$
ET LE CARBONATE DOUBLE $\text{CO}^3\text{MgCO}^3\text{KH}.4\text{H}^2\text{O}$.

I. — ÉTAT DES RECHERCHES ANTÉRIEURES SUR CES ÉQUILIBRES.

J'ai déjà expliqué, dans l'Introduction de ce travail, l'intérêt que présente la détermination de la nature des équilibres entre CO^3KH et les deux carbonates dont je viens d'étudier la préparation. Je rappellerai simplement en commençant l'état des recherches sur cette question.

M. Engel a trouvé (*loc. cit.*) que la combinaison du CO^3KH et du $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ donnait du carbonate double et que, inversement, le carbonate double est décomposé par l'eau en CO^3KH qui se dissout et en $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ insoluble. Ces réactions forment donc un système réversible et, par conséquent, limité. Le $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$, mis dans une solution de CO^3KH , se combine avec lui pour donner le carbonate double et la limite est atteinte et la réaction s'arrête quand la concentration de la solution en CO^3KH atteint une valeur déterminée à chaque température. De même, la décomposition du carbonate double par l'eau est limitée : le carbonate double se décompose jusqu'à ce que la concentration de la solution résultante de CO^3KH ait atteint une valeur déterminée à chaque température.

Ce résultat est d'accord avec la règle des phases. En effet, lorsque le système est en équilibre, il est partagé en trois phases : une phase liquide, la dissolution de CO^3KH , et deux phases solides, le carbonate double et le

$\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$. Il est d'ailleurs formé de trois composants indépendants qui pourront être CO^3KH , $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ et l'eau. Le système est donc bivariant. Si l'on se donne la température et la pression, la composition de chaque phase est déterminée.

Pour définir l'état d'équilibre auquel il aboutit, il suffira donc de déterminer la composition de la phase liquide, c'est-à-dire la composition de la dissolution. Dans le cas de la décomposition du carbonate double, la concentration de CO^3KH augmente jusqu'à une valeur limite; dans le cas de la combinaison, elle diminue jusqu'à une valeur limite.

Dans l'étude qu'il a faite de ces réactions, M. Engel affirme que ces deux limites ne sont pas les mêmes : d'après lui, ces deux réactions seraient limitées par deux courbes distinctes laissant entre elles une de ces régions que M. Duhem a appelé une région de *faux équilibres réels*.

Depuis que j'ai entrepris l'étude de ce système réversible très particulier, puisqu'il aboutit à deux limites pour une même température, Büchner a démontré qu'à $+20^\circ$ et à $+30^\circ$ ces limites se confondaient.

Comme je l'ai dit dans l'Introduction, il reste donc à voir ce qu'il en est de ces équilibres, depuis les températures les plus basses compatibles avec l'existence du système jusqu'à $+20^\circ$. Il ne sera pas inutile, non plus, qu'un troisième expérimentateur reprenne ces recherches à $+20^\circ$ et à $+30^\circ$, en présence des résultats contradictoires obtenus antérieurement.

II. — LES PRODUITS DES DEUX RÉACTIONS AUX TEMPÉRATURES INFÉRIEURES A 20° .

Avant toute recherche, il faut s'assurer que les réactions précédentes sont bien les mêmes aux températures

inférieures à 15° qu'aux températures supérieures, c'est-à-dire que la combinaison de CO^3KH avec $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ donne toujours le même carbonate double, et que la décomposition du carbonate double par l'eau, avec CO^3KH , le même carbonate de Mg trihydraté.

1^o *Le carbonate double.* — Il n'y a pas de doute sur la formation du carbonate double au-dessous de 20° . On n'a jamais dit que $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ en se combinant avec CO^3KH donne un autre sel que le carbonate double. Je l'ai préparé par ce procédé à toutes les températures, et l'analyse quantitative, comme l'examen microscopique des cristaux, ne m'a jamais montré un produit différent du carbonate double.

2^o $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$. — Mais on peut douter que le carbonate double décomposé par l'eau donne toujours du $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ au-dessous de 15° ; voici pourquoi M. Engel dit (*loc. cit.*) que lorsqu'on fait réagir deux solutions de CO^3KH et de $\text{MgCl}^2.6\text{H}^2\text{O}$ « à température inférieure à 16° », on obtient du carbonate de Mg cristallisé en tables et que ce carbonate renferme 5^{mol} d'eau. Évidemment la décomposition du carbonate double n'est pas semblable à la préparation du $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$, puisque ce ne sont pas les mêmes sels qui sont en réaction. Mais cependant si, à basse température, on n'obtient plus par préparation directe du $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$, mais du $\text{CO}^3\text{Mg}.5\text{H}^2\text{O}$, ne faut-il pas supposer que le carbonate double, en se décomposant à ces mêmes températures, ne donnera plus $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$, mais $\text{CO}^3\text{Mg}.5\text{H}^2\text{O}$. Dans les deux cas, en effet, une seule condition a varié dans l'expérience : la température. Ce passage contient donc, non pas une preuve, mais une insinuation suffisante pour motiver des recherches.

Büchner (*loc. cit.*) dit qu'aux environs de 15° la décom-

position du carbonate double donne un autre hydrate. Il n'y a rien de plus que cette affirmation dans son Mémoire, ni si elle résulte d'expériences particulières, ni si elle a été puisée dans d'autres auteurs.

Knorre, dans le travail dont s'est servi Büchner pour la préparation des deux carbonates dont il s'agit, dit que toutes les préparations de $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ doivent être faites à des températures qui ne soient pas inférieures à 15° pour éviter la formation simultanée du carbonate cinq fois hydraté. A-t-il obtenu ce sel cinq fois hydraté? Il ne le dit pas; il affirme seulement qu'il n'a observé la formation du carbonate pentahydraté dans aucune préparation faite à la température ordinaire vers 17° .

A lire ces différents Mémoires, il semble que leurs auteurs n'aient fait que reproduire un travail antérieur, peut-être un Mémoire de Fritzsche déjà cité (1836). J'ai dit (p. 28) que, contrairement aux résultats de Berzélius, Fritzsche donne le $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ comme produit de décomposition du carbonate double. A basse température, il a obtenu *assez souvent* du carbonate pentahydraté mélangé au $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$.

Cependant, il est essentiel de savoir si la courbe d'équilibre entre $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ et CO^3KH se prolonge aux basses températures, ou bien si elle est remplacée à des températures, par la courbe d'équilibre, entre CO^3KH et $\text{CO}^3\text{Mg}.5\text{H}^2\text{O}$. J'ai donc fait une série d'expériences pour préparer $\text{CO}^3\text{Mg}.5\text{H}^2\text{O}$. Voici mes résultats.

Par décomposition du carbonate double à ces basses températures (et c'est ce qu'il importait surtout d'étudier pour mes recherches), j'ai toujours obtenu les mêmes aiguilles de $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$, mais un peu plus longues. Des examens au microscope, souvent répétés pendant plusieurs mois, ne m'ont jamais rien montré qui diffère de ce que j'ai toujours observé aux températures ordi-

naïres vers 15° - 17° . Les cristaux sont de plus grande dimension, mais n'ont pas du tout la forme de tables. Comme on ne peut pas se baser sur les résultats fournis par l'analyse de ce précipité, parce qu'on n'est jamais sûr par cette méthode d'avoir un sel pur et non mélangé de carbonate double non décomposé, il n'y a qu'un moyen de savoir ce qu'il en est de ces longues aiguilles de carbonate de Mg, c'est de les préparer par une méthode qui les donne exclusivement, sans mélange avec un autre sel. On les obtient ainsi par la méthode générale que j'ai donnée dans la première Partie : faire la préparation du carbonate de Mg avec une solution aqueuse de CO^3KH et d'un sel soluble de Mg, dont les proportions soient telles que le point figuratif du système soit dans le domaine de formation du carbonate simple de Mg. J'ai montré que, dans ces conditions, le produit obtenu était exclusivement du carbonate simple de Mg.

Ainsi, à la température de 7° , j'ai mis en expérience un mélange renfermant 1,5 pour 100 de CO^3KH ; le point figuratif du système était bien dans le domaine de formation du $\text{CO}^3\text{Mg} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, puisque la ligne frontière à cette température correspond à une concentration de 2,2 pour 100 de CO^3KH . La réaction est lente et ne donne du sel qu'après 24 heures sans dégagement apparent de gaz carbonique. On n'obtient plus de fines aiguilles comme vers 15° - 17° , mais de longues aiguilles ou bâtonnets à section hexagonale. A l'examen microscopique, on reconnaît les cristaux obtenus à la température ordinaire, mais agrandis dans toutes leurs dimensions. Ils sont parfois isolés, parfois groupés, et semblent radier d'un même point. La majeure partie du précipité obtenu dans cette préparation a été soigneusement examinée au microscope avant d'être soumise à l'analyse : il n'y avait que de longues aiguilles. Ces cristaux lavés

et séchés à basse température ont donné les chiffres suivants à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$.
CO^2	31,5 pour 100	31,9 pour 100
MgO	29 »	28,98 »

Plusieurs analyses effectuées sur les cristaux obtenus par des préparations faites à des températures allant de 3^0 à 10^0 ont donné ces chiffres particulièrement concordants. D'où je conclus que les longues aiguilles formées dans la décomposition du carbonate double à basse température, identiques aux cristaux dont je viens de donner l'analyse, sont bien du $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$. Ils doivent leur longueur et leur grosseur à la lenteur de la cristallisation à ces basses températures.

Même en partant d'une concentration quelconque, on arrive à ces longs cristaux aux basses températures. Une solution de CO^3KH (150^{cm^3}), à la concentration de 9 pour 100, et de 10^6 de $\text{Mg Cl}^2.6\text{H}^2\text{O}$ à la température de 8^0 , a donné d'abord du carbonate double (conformément à la règle). Les cristaux furent séparés de l'eau mère, qui fut de nouveau abandonnée à la cristallisation. Après 20 jours apparurent de longs prismes, de longues aiguilles accolées à quelques gros cristaux de carbonate double. La concentration de CO^3KH était alors de 0,8 pour 100 et le point figuratif du système se trouvait dans le domaine de formation du $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$. Les cristaux obtenus par cette méthode ne peuvent être soumis à l'analyse parce qu'ils sont souillés de carbonate double : l'identité des formes cristallines avec ceux des préparations précédentes montre que c'est du $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$.

De tout ce qui précède, je conclus rigoureusement : la décomposition du carbonate double et la combinaison de $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ avec CO^3KH donnent les mêmes produits aux basses températures et aux températures

de 15° à 30°. Ainsi les courbes obtenues à basse température seront bien le prolongement de celles qu'on trace aux températures comprises entre 15° et 20°.

Cette question préalable étant résolue, l'étude que j'ai entreprise revient à établir très exactement les courbes d'équilibres des deux réactions aux températures inférieures à 20°. De leur examen découleront les conclusions nécessaires sur la nature des équilibres auxquels ce système donne lieu.

III. — LES MÉTHODES DE DÉTERMINATION DE L'ÉQUILIBRE.

Pour tracer ces courbes, il faut déterminer les conditions de l'équilibre entre les températures de 0° et de 20°. Mais comment reconnaître que l'équilibre est atteint et en déterminer les conditions.

La composition de la phase liquide à l'état d'équilibre se détermine facilement par un titrage alcalimétrique de la solution. Pour chaque dosage, une certaine quantité de liquide est prélevée après agitation et filtrée, et c'est sur ce liquide clair qu'est pris l'essai pour le titrage au méthylorange. On trouve ainsi le poids de $\text{CO}^3 \text{KH}$ contenu dans 100^{cm³} de la solution, c'est-à-dire la composition de la phase liquide. En remarquant que le poids moléculaire de $\text{CO}^3 \text{KH}$ est de 100, on établit facilement que le nombre de centimètres cubes d'acide sulfurique normal nécessaire pour saturer 10^{cm³} de la solution représente le poids de $\text{CO}^3 \text{KH}$ dissous dans 100^{cm³} de la solution.

Il est beaucoup plus délicat de reconnaître que l'état limite est atteint. Comme ces réactions sont très lentes, on peut toujours craindre une erreur qui consisterait à prendre pour un état d'équilibre réel un état d'équilibre qui ne serait que transitoire, apparent. Il importe pour cela de se mettre en garde contre les phénomènes de sur-saturation, de retard à la cristallisation, car tout ce qui

peut retarder une réaction prend une grande importance dans les réactions lentes.

Voici comment j'ai opéré pour être sûr que mes résultats correspondaient à un véritable état d'équilibre. J'ai employé trois moyens :

1. Durée et marche des expériences.

J'ai donné à mes expériences une durée illimitée jusqu'à ce que les résultats se maintiennent rigoureusement constants. On trouvera plus loin en détail ces durées avec chaque expérience.

Pour faire une expérience, je commence par fixer exactement les conditions initiales du système : volume d'eau, poids des sels mis en expérimentation, et surtout le titre alcalimétrique de la solution d'où je déduis la concentration en CO^3KH . Au début, le titre alcalimétrique varie assez rapidement, puis s'établit à une valeur qui semble constante : c'est alors que j'ai prolongé la durée de l'expérience qui est très lente. J'agite fréquemment pour renouveler les surfaces en contact avec la solution. Cette agitation a encore pour effet d'empêcher les sursaturations locales, les retards à la cristallisation s'il pouvait s'en produire. Ces phénomènes d'ailleurs ne se prolongeraient pas, dans ces conditions, à cause de la présence simultanée des deux phases solides et de l'agitation qui répand partout les germes cristallins.

Dans la décomposition du carbonate double, il serait parfaitement inutile de prolonger la durée des expériences si l'on ne se mettait en garde contre une cause d'erreur possible, qui n'a jamais été signalée, mais à laquelle j'ai été amené à penser en suivant la marche de plusieurs expériences. Elle proviendrait d'une transformation superficielle des cristaux qui empêcherait l'action de se poursuivre et pourrait faire croire faussement que l'état d'équi-

libre est atteint. Ainsi, lorsqu'on met du $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ dans une solution de CO^3KH , on peut craindre que ce soient d'abord les parties extérieures des cristaux qui se recouvrent du carbonate double formé, à cause de l'insolubilité de ce sel; il se formerait ainsi, autour des cristaux de $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$, une enveloppe protectrice qui empêcherait le cristal d'être en contact avec la solution et de subir son action. Ce phénomène, s'il se produit, doit être difficile à constater, car, en examinant les cristaux au microscope, je les ai toujours vu nettement cristallisés dans leur forme particulière, soit le carbonate double, soit le $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$. Cependant quelques singularités dans la marche de certaines expériences m'ont fait mettre en garde contre cette cause d'erreur de la manière suivante. Lorsque l'équilibre semble atteint par l'invariabilité du titre alcalimétrique, j'ajoute une nouvelle quantité des deux sels. De la sorte, si l'équilibre définitif n'est pas atteint, à cause d'un revêtement de sel insoluble, les cristaux ajoutés produiront une variation du titre alcalimétrique et amèneront le système à l'équilibre réel.

2. Déplacement du système à l'état d'équilibre par variation de la concentration.

Pour m'assurer que l'état d'équilibre est atteint, afin d'en déterminer avec précision les conditions, j'opère encore de la manière suivante. Lorsque le système paraît en équilibre, je fais varier un peu les conditions dans lesquelles il se trouve à ce moment; le point figuratif se déplace et vient dans l'une des régions qui sont situées de part et d'autre de la courbe d'équilibre. Le système, étant alors abandonné à lui-même, sera le siège d'un phénomène ayant pour résultat d'amener le point figuratif sur cette courbe où il sera de nouveau en équilibre.

C'est ainsi que dans le cas d'un système formé d'un liquide et de sa vapeur, si l'on amène, par augmentation de pression, le point figuratif de M , où il est en équilibre,

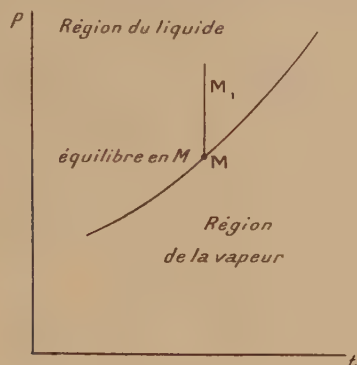


Fig. 33.

en M_1 , et qu'on abandonne le système à lui-même, il ne restera pas dans les conditions déterminées par les coordonnées du point M_1 ; on sait qu'il va se liquéfier de la vapeur jusqu'à ce que les coordonnées redeviennent celles du point M . Ceci suppose évidemment qu'on a pris les précautions nécessaires pour éviter le phénomène de retard à la condensation.

J'applique cette méthode de la manière suivante. S'il s'agit de la limite de décomposition du carbonate double, lorsque le titre alcalimétrique est constant et que le système paraît en équilibre, j'ajoute de l'eau. La concentration diminue et le système est placé dans un état qui n'est pas identique au précédent : du carbonate double se décompose de nouveau et la concentration doit reprendre sa valeur primitive si dans le premier état le système était dans les conditions de l'équilibre. De même, j'élève la concentration par addition de CO^3KH : alors du $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ provenant de la décomposition du carbonate double, se recombine avec CO^3KH pour ramener

la concentration à sa valeur primitive quand il y avait équilibre. J'opère de même dans le cas de la combinaison de $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ avec CO^3KH .

Le premier résultat de cette méthode est de donner avec une grande précision les conditions de l'équilibre à chaque température. On peut aussi remarquer que ces déplacements de l'équilibre sont très utiles pour détruire les résistances passives et les frottements chimiques, s'il pouvait s'en produire, au voisinage de l'équilibre.

Mais cette méthode est encore précieuse pour découvrir les *faux équilibres réels*. J'ai supposé, dans ce qui précède, que les régions de combinaison et de décomposition avaient pour limite une courbe d'équilibre commune. Mais supposons que les courbes d'équilibre des deux réactions inverses ne soient pas confondues (*fig. 34*) (c'est même une certitude d'après le travail de M. Engel), elles laisseraient alors entre elles une région dont elles seraient les limites supérieures et inférieures. Qu'en serait-il des points de cette région? Si les systèmes placés dans les conditions qui correspondent aux coordonnées de ces points sont en équilibre chimique, nous aurons ainsi des équilibres donnés par une inégalité : il y aura équilibre à chaque température pour tous les systèmes dont la concentration en CO^3KH sera comprise entre deux valeurs limites qui seront les limites correspondantes de la combinaison et de la décomposition. Tous ces points formeront une région de *faux équilibres réels*. Ce cas est représenté sur la figure 34.

D'après la manière dont j'opère, si la courbe de décomposition du carbonate double est limitée par une région de *faux équilibres réels*, en augmentant la concentration de CO^3KH d'un système qui a atteint l'équilibre, on le placera dans la région des *faux équilibres réels*, et il y restera en équilibre chimique. De même, si la région de combinaison de CO^3KH et de $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ est limitée par

une région de *faux équilibres réels*, en abaissant la concentration d'un système à l'état d'équilibre dans ces

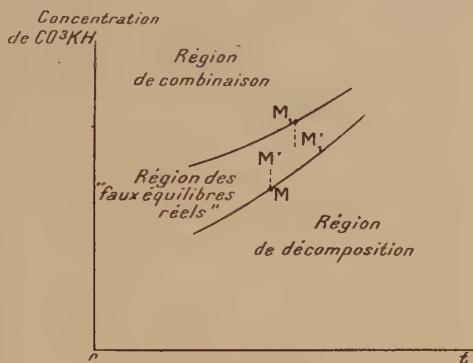


Fig. 34.

conditions, le point figuratif du système viendra dans cette région d'équilibres réels, le système ne sera le siège d'aucun phénomène et restera en équilibre chimique.

3. Déplacement d'un système en équilibre par variation de température.

Je mets le système en équilibre à une température un peu supérieure à celle où je veux opérer, puis je laisse refroidir lentement jusqu'à cette température. Le point figuratif décrit la courbe d'équilibre et s'arrête à la valeur qui correspond à la température qu'on veut étudier.

On peut remarquer que cette méthode donne des résultats, même si le système n'est pas exactement à l'équilibre à la température supérieure, s'il est seulement au voisinage de l'équilibre. Le refroidissement l'amènera d'abord sur la courbe d'équilibre, puis il décrira cette courbe et s'arrêtera à la valeur qui correspond à la température inférieure.

Ce mode d'opérer est particulièrement utile, si l'on

devait rencontrer une région de *faux équilibres réels*, car on peut opérer assez rapidement pour que l'abaissement de température se fasse plus vite que la réaction qui produit l'abaissement du titre alcalimétrique. Alors le point figuratif du système se trouve dans la région située au-dessus de la courbe d'équilibre et le système devient le siège du phénomène qui correspond à la région dans laquelle il se trouve. Si c'est une région de *faux équilibres réels*, comme elle a la propriété que tous ses points représentent des états d'équilibre, le système restera en équilibre.

Ces diverses méthodes donnent des résultats qui se contrôlent les uns les autres. La deuxième, par déplacement de l'état d'équilibre en faisant varier la concentration, est la plus rigoureuse et la plus rationnelle, parce qu'elle fait une application directe de la méthode employée en Mécanique pour reconnaître si un équilibre est réel ou apparent. Je ne l'ai vue employée nulle part, même par les auteurs qui se sont occupés de ces questions d'équilibre. La troisième méthode a surtout une valeur confirmative ; cependant, dans ces recherches dominées par la question des faux équilibres réels, elle a une valeur particulière à ce point de vue.

IV. — MANUEL OPÉRATOIRE.

Produits.

J'ai donné longuement, dans la première Partie, la manière de préparer les sels dont je me suis servi. J'ai aussi donné leur analyse qui établit leur pureté.

Je n'ai qu'un mot à dire sur le $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$. La formation de ce sel est très lente aux températures ordinaires et il ne s'en fait que de petites quantités à cause de la faible concentration à laquelle il faut opérer. Si l'on veut aller vite ou en obtenir de grandes quantités, il faut

opérer à chaud, mais alors on se place dans des conditions défavorables.

En effet, au cours de mes recherches, j'ai remarqué que lorsque ce sel a été maintenu pendant longtemps aux températures de 35°-40° et au-dessus, il perd, d'une manière très notable, sa propriété de se combiner avec le CO^3KH . On dirait alors qu'il est *cuit*, comme on dit de certains oxydes qui ont été chauffés. Mais alors, en préparant ce sel à ces températures, on risque d'obtenir un produit peu actif, ce qui pourrait causer une grave erreur sur la détermination de la fin de sa combinaison avec CO^3KH . On pourrait croire la réaction achevée, lorsqu'elle ne serait qu'arrêtée, parce que l'activité du sel préparé à chaud serait épuisée.

Partant de cette remarque, je n'ai employé dans mes expériences que du $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ préparé à température inférieure à 20°, et même généralement à la température où je devais opérer. Dans certains cas, j'ai préparé ce carbonate au sein même de la solution mise en expérience, par décomposition préalable d'une certaine quantité de sel double afin d'avoir, si je puis dire, du $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ *naissant*.

Appareils.

J'ai opéré dans deux sortes d'appareils. D'abord un cylindre de bronze, nickelé intérieurement pour éviter une faible attaque du cuivre par CO^3KH . Il était muni d'un agitateur à palettes mis en marche par un moteur électrique. J'ai constaté qu'il n'était pas nécessaire d'avoir une agitation aussi continue, la vitesse de réaction n'en devient pas bien plus grande. L'appareil porte un thermomètre plongeant dans la masse liquide et un robinet de prise d'essai. Cet appareil exige de grandes quantités de sel à cause de sa contenance de 10^l.

J'ai opéré ensuite habituellement dans des fioles à fond plat de 250^{cm}³ de capacité. La fiole est à peu près remplie pour chaque expérience, puis bouchée. L'agitation est facile et fréquemment renouvelée.

Températures.

Pour avoir des températures constantes pendant longtemps, je ne pouvais songer à l'emploi de thermostats, à cause des limites de température entre lesquelles je voulais opérer. Les plus basses températures qu'on puisse obtenir avec un brûleur quelconque sont supérieures à celles auxquelles je devais expérimenter. Mais il est à remarquer que parmi ces températures, celles comprises entre 8° et 20°, sont faciles à obtenir pendant longtemps au cours d'une année. Je les ai trouvées dans des appartements peu fréquentés et dans des caves. Le thermomètre, pour chaque essai que je donne, a varié au plus d'un degré; cette variation est négligeable, étant donnée la longue durée des expériences. Le cylindre de bronze, ainsi que les fioles à fond plat, étaient placés dans un grand récipient en tôle contenant de 140^l à 150^l d'eau : cette masse d'eau a joué le rôle de volant contre les variations de température qui auraient pu se produire brusquement.

J'ai trouvé les températures de 0° à 8° à la Société frigorifique de Lyon, qui possède des salles à ces températures, et dont la constance est contrôlée par des thermomètres enregistreurs. J'ai en ma possession les graphiques des thermomètres pendant mes expériences ⁽¹⁾.

(1) Je tiens à exprimer ici toute ma reconnaissance à M. Bureau, directeur de la Société frigorifique de Lyon, pour l'amabilité avec laquelle il a mis à ma disposition les salles à température constante dont j'avais besoin. Qu'il me permette aussi de louer la manière scientifique avec laquelle il fait cette installation frigorifique, ce qui permet d'y conduire des expériences avec la même rigueur que dans un laboratoire.

V. — LES ÉQUILIBRES ENTRE 1° ET 20°.

Dans toutes les expériences qui suivent, les durées sont données en jours, sauf pour les expériences à 1° et à 5°, où elles sont données en mois.

Les limites sont exprimées par le nombre de centimètres cubes de SO^4H^2 normal nécessaires pour saturer 10^{cm^3} de la solution. Ce nombre donne aussi le poids en grammes de CO^3KH dissous dans 100^{cm^3} de la solution : c'est ce nombre que j'ai appelé la *concentration de la solution*.

A 1°.

A la température de 1°, huit systèmes ont été mis en expérience ; ces huit systèmes sont ainsi constitués :

			Concentrations.
1.	10^{g} de carbonate double	250^{cm^3} d'eau.....	0
2.	»	250^{cm^3} sol. de CO^3KH .	0,6
3.	»	»	0,9
4.	$\left\{ \begin{array}{l} 10^{\text{g}} \text{ de carbonate double} \\ 5^{\text{g}} \text{ de } \text{CO}^3\text{Mg}3\text{H}^2\text{O} \end{array} \right\}$	»	1,4
5.	»	»	1,7
6.	»	»	2,1
7.	$\left\{ \begin{array}{l} 10^{\text{g}} \text{ de sel double} \\ 8^{\text{g}} \text{ de } \text{CO}^3\text{Mg}3\text{H}^2\text{O} \end{array} \right\}$	»	2,7
8.	»	»	3,8

Ces systèmes ont été choisis de telle sorte que, pour les uns, il y ait combinaison, et, pour les autres, il y ait décomposition, sans savoir d'avance quelle est la limite de ces deux phénomènes. Les résultats qu'ils ont donné se trouvent dans le Tableau suivant :

N ^{os} des essais.	Concentrations.				
	6 juillet.	8 oct.	12 nov.	8 déc.	8 fév.
1.....	0	1,5	1,9	2,05	2,2
2.....	0,6	1,9	1,8	2	2,2
3.....	0,9	1,85	2	2	2,2
4.....	1,4	1,9	2	2	2
5.....	1,7	2	2	2	2,1
6.....	2,1	2,2	2	2,1	2,1
7.....	2,7	2,1	2,1	2	2,1
8.....	3,8	2,5	2,5	2,4	2,4

Il suffit d'examiner ces chiffres pour remarquer :

1^o Que dans les systèmes 1, 2, 3, 4, 5, il y a eu décom-

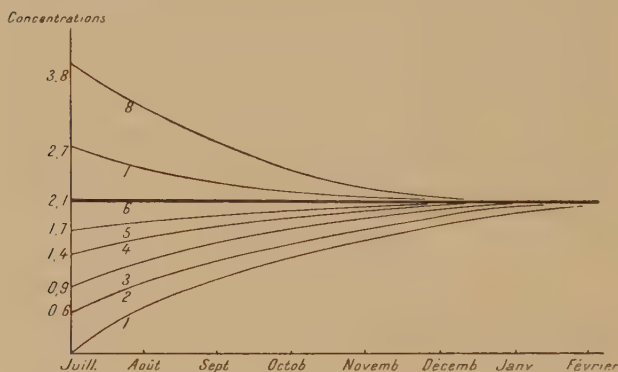


Fig. 35.

position, et dans les systèmes 7, 8 combinaison;

2^o Que, après huit mois, les limites de combinaison et de décomposition sont les mêmes.

A 5°.

A cette température huit essais ont été mis en expérience. Ils étaient composés de 5^g de carbonate double et de 5^g de carbonate simple, dans une solution de $\text{CO}_3 \text{KH}$ de 250^{cm³} et dont les concentrations étaient les suivantes :

N ^o s des essais.	Concentration.
1	1,5
2	1,75
3	2
4	2,3
5	2,5
6	2,8
7	3,15
8	3,4

Les résultats de la réaction sont dans le Tableau suivant :

N ^o s des essais.	Concentrations.						
	2 juillet.	4 août.	6 sept.	8 oct.	13 nov.	8 déc.	8 fév.
1	1,5	1,8	2	2,2	2,3	2,35	2,4
2	1,75	2	2,2	2,3	2,3	2,35	2,45
3	2	2,3	2,3	2,3	2,35	2,35	2,45
4	2,3	2,3	2,3	2,3	2,35	2,45	2,5
5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,3	2,5	2,4
6	2,8	2,7	2,6	2,6	2,3	2,2	2,3
7	3,15	2,95	2,75	2,6	2,5	2,5	2,5
8	3,4	3,1	2,9	2,7	2,7	2,7	2,7

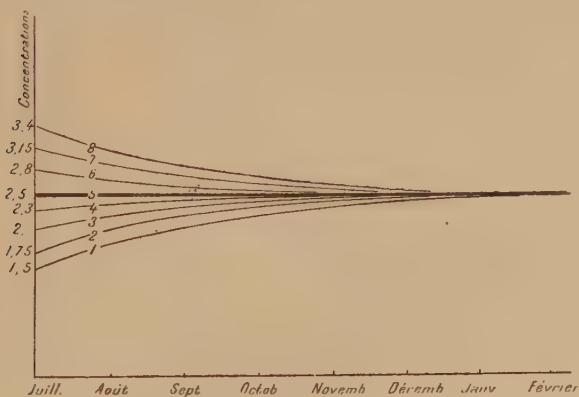


Fig 36.

D'après ces chiffres, on remarque :

1^o Que les systèmes 1, 2, 3, 4 ont été le siège de décomposition et les systèmes 6, 7, 8, le siège de combinaisons.

2° Qu'après huit mois les limites de combinaison et de décomposition sont les mêmes.

DÉCOMPOSITION DU CARBONATE DOUBLE.

A 5°-6°.

Système mis en expérience } eau..... 200^{cm}³
 } carbonate double. 20^g

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour	0	
2 jours	1,8	
6	1,8	
12	1,9	
18	2,3	J'ajoute 50 ^{cm} ³ d'eau pure; la concentration passe à 1,7.
	1,7	
20	2,2	
45	2,4	
50	2,4	

A 7°.

Système mis en expérience } eau..... 100^{cm}³
 } carbonate double. 25^g

Durée.	Concentration.
0 jour	0
1	1,9
2 jours	2,2
3	2,3
6	2,7

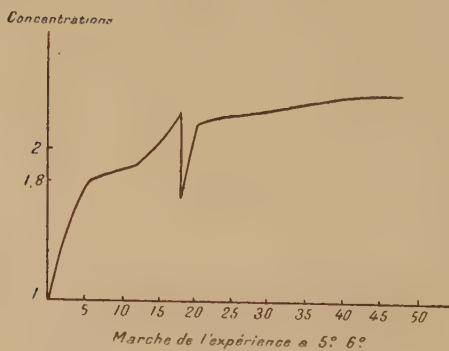


Fig. 37.

A 11°-12°.

I. Système mis en expérience { eau..... 100^g
carbonate double. 10^g

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour.....	0	
2 jours.....	3,3	
4.....	3,3	
5.....	3,3	Addition de carbonate double.
10.....	3,25	

II. Système mis en expérience { 100^{cm} solut. de CO³KH à la concent. de 2,7
5^g carbonate double
5^g CO³Mg. 3H²O

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour.....	2,7	
5 jours.....	2,8	
9.....	3	
15.....	3,2	Addition des deux carbonates.
20.....	3,2	
45.....	3,2	

III. Système mis en expérience { eau..... 100^g
carbonate double.. 10^g

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour....	0	
2 jours...	1,65	
5... ..	2,1	Add. de 10 ^g de carbonate double.
7... ..	2,45	
10... ..	2,6	Déplacement du système par addition d'eau; la concen- tration devient 2,2.
15... ..	2,6	
	2,2	
17... ..	2,4	
20... ..	2,5	
23... ..	2,6	
27... ..	2,8	
30... ..	3	
35... ..	3	Addit. de carbonate double.
36... ..	3,1	
37... ..	3,1	
40... ..	3,1	

IV. Système } 190^{cm} sol. de CO³KH au titre de 2,6
 mis en expérience } 10^g carbonate double

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour...	2,6	
1 ...	2,85	
4 jours...	2,9	
5 ...	2,9	Déplacement du système par addit.
	3,3	de CO ³ KH qui élève le titre à 3,3.
6 ...	3,25	
8 ...	3,2	
9 ...	3,2	Déplacement du système par addit.
	2,4	d'eau : le titre devient 2,4.
12 ...	2,5	
17 ...	2,6	Addition de 10 ^g de carbonate double
	3	et élévation du titre à 3.
19 ...	3	
24 ...	3	
27 ...	3	
31 ...	3,1	
34 ...	3,1	
39 ...	3,1	
44 ...	3,1	

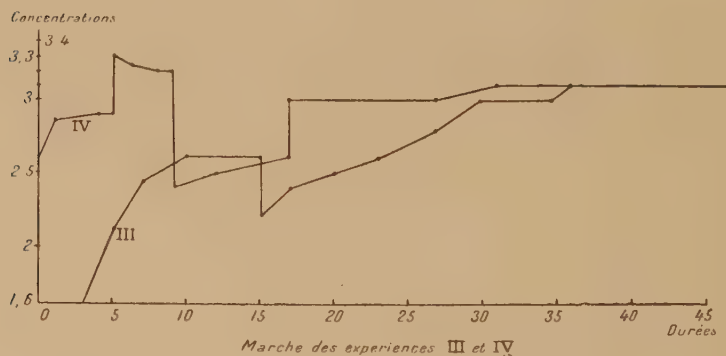


Fig. 38.

A 17°.

I. Système mis en expérience $\left\{ \begin{array}{l} 100^{\text{cm}^3} \text{ solution de } \text{CO}^3\text{KH} \text{ à } 5,25 \text{ pour } 100 \text{ à} \\ \text{la température de } 35^\circ \\ 25^{\text{g}} \text{ carbonate double} \\ 4^{\text{g}} \text{ CO}^3\text{Mg.} 3\text{H}^2\text{O} \end{array} \right.$

Ce système est refroidi à 17°, la concentration devient 3,8 et s'y maintient.

II. Système mis en expérience $\left\{ \begin{array}{l} 80^{\text{cm}^3} \text{ solution de } \text{CO}^3\text{KH} \text{ à } 5,21 \text{ pour } 100 \text{ à} \\ \text{la température de } 35^\circ \\ 15^{\text{g}} \text{ de carbonate double} \\ 6^{\text{g}} \text{ CO}^3\text{Mg.} 3\text{H}^2\text{O} \end{array} \right.$

Ce système est refroidi à 17° ; la concentration devient constante à 3,8.

En résumé, par des méthodes diverses, en opérant avec des systèmes très différents, voici les limites observées pour la décomposition du sel double aux diverses températures :

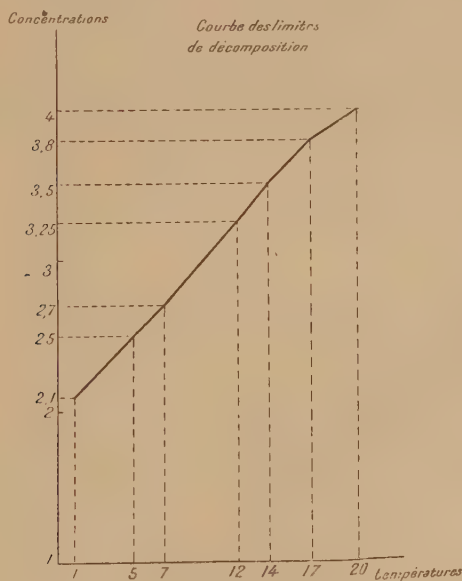


Fig. 39.

Limites.

Températures.

1°	8 expériences	moyenne ...	2,1
5°	8 expériences	moyenne ...	2,5
7°		...	2,7
12°	$\left\{ \begin{array}{l} 3,1 \\ 3,2 \\ 3,2 \\ 3,25 \end{array} \right\}$	moyenne ...	3,2
14°		...	3,5
17°	2 expériences	moyenne ...	3,8
20°		...	4

COMBINAISON DE $\text{CO}^3\text{Mg} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ AVEC CO^3KH .

A 8°-9°.

I. Système mis en expérience $\left\{ \begin{array}{l} 200\text{cm}^3 \text{ sol. de } \text{CO}^3\text{KH à 3 p. 100} \\ 4^{\text{g}} \text{ CO}^3\text{Mg} \cdot 3\text{H}^2\text{O} \end{array} \right.$

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour	3	
2 jours	2,85	
4	»	
7	»	
10	»	Addition de $\text{CO}^3\text{Mg} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.
15	2,8	
17	2,85	
18	2,85	
36	2,85	

II. Système mis en expérience $\left\{ \begin{array}{l} 260\text{cm}^3 \text{ sol. de } \text{CO}^3\text{KH à 3,7 p. 100} \\ 6^{\text{g}} \text{ CO}^3\text{Mg} \cdot 3\text{H}^2\text{O} \end{array} \right.$

Durée.	Concentration.
0 jour	3,7
2 jours	3
4	3
7	2,85
10	»
15	»
17	»
34	2,8

A 10° - 11°

I. Système mis en expérience $\left\{ \begin{array}{l} 190^{\text{cm}^3} \text{ sol. de } \text{CO}^3\text{KH à } 3,15 \text{ p. } 100 \\ 10^6 \text{ CO}^3\text{Mg. } 3 \text{ H}^2\text{O} \end{array} \right.$

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour	3,15	
1	3,5	L'élévation du titre est due à la dissolution de $\text{CO}^3\text{Mg. } 3 \text{ H}^2\text{O}$. Ceci ressort d'une expérience directe où 10^6 de $\text{CO}^3\text{Mg. } 3 \text{ H}^2\text{O}$ ont été mis avec 190^{cm^3} d'eau.
4 jours	3,5	
7	3,25	
11	3,25	
14	3,2	
18	3,8	
20	3,1	
22	3,1	
25	3,1	

II. Système mis en expérience $\left\{ \begin{array}{l} 115^{\text{cm}^3} \text{ sol. de } \text{CO}^3\text{KH à } 4,8 \text{ p. } 100 \\ 10^6 \text{ CO}^3\text{Mg. } 3 \text{ H}^2\text{O} \end{array} \right.$

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour	4,8	
1	5,1	L'élévation du titre à la même cause que dans l'expérience I.
3 jours	5,1	
4	4,4	
6	4	
7	3,8	Déplacement du système. Addit. de CO^3KH : le titre devient 4,3.
	4,3	
9	3,7	
11	3,5	
14	3,4	
17	3,3	
20	3,05	
22	3,05	

A 10° .

Système mis en expérience $\left\{ \begin{array}{l} 70^{\text{cm}^3} \text{ solut. de } \text{CO}^3\text{KH à } 3,8 \text{ p. } 100 \\ 20^6 \text{ carbonate double} \\ 5^6 \text{ CO}^3\text{Mg. } 3 \text{ H}^2\text{O} \end{array} \right.$

Ce système a une concentration égale à 3,8 à la température de 25° ; il est refroidi à 10° , la concentration

devient 3. Le système est porté de nouveau à 30° où la concentration devient 4,9, puis il est refroidi à 11°, où la concentration devient 3,2.

A 11°-12°.

I. Système mis en expérience } 190^{cm³} sol. de CO³KH à la concentr. de 3,9
 } 10⁶ CO³Mg.3H²O.

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour....	3,9	L'élévation du titre vient de la dis- solution de CO ³ Mg.3H ² O.
2 jours...	4,3	
4 ...	4,3	
5 ...	4,25	
7 ...	4,2	
12 ...	4,2	
14 ...	3,9	
16 ...	3,9	
17 ...	3,9	J'abaisse le titre à 3,4 par add. d'eau à cause de la const. du titre à 3,9.
	3,4	
19 ...	3,3	
23 ...	3,15	
26 ...	3,1	
34 ...	3,1	

II. Système mis en expérience } 150^{cm³} sol. de CO³KH à la concentr. de 4,2
 } 40⁶ carbonate double
 } 10⁶ CO³Mg.3H²O

Ce système a la concentration de 4,2 à la température de 25°. J'abaisse rapidement la température à 11°; le titre s'abaisse à 3,2 et s'y maintient 24 jours.

A 16°.

I. Système mis en expérience } 90^{cm³} sol. de CO³KH à 4,7 p. 100
 } 10⁶ carbonate double

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour....	4,7	
1 	4,7	
2 jours...	4,7	
4 ...	4,6	Pas de variation après 4 jours. Pas de décomposition.
		J'ajoute 7 ⁶ de CO ³ Mg.3H ² O : le sys- tème renferme alors les 3 phases.
5 ...	3,9	

10 jours ...	3,7	
12 ...	3,7	Le système à la concentr. de 4,7 était dans la région de combinaison.
15 ...	3,7	

II. Système mis en expérience $\left\{ \begin{array}{l} 95^{\text{cm}^3} \text{ sol. de } \text{CO}^3\text{KH à } 6,25 \text{ p. } 100 \\ 10^6 \text{ carbonate double} \end{array} \right.$

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour....	6,25	
1	6,25	
2 jours ...	6,25	Le système n'est pas dans la région de décomposition. J'ajoute 7 ^e de $\text{CO}^3\text{Mg.}3\text{H}^2\text{O}$ p. av. les 3 phases.
3 ...	4,6	
7 ...	3,9	Addit. de $\text{CO}^3\text{Mg.}3\text{H}^2\text{O}$.
10 ...	3,9	
12 ...	3,9	Le système était dans la région de combinaison.
14 ...	3,9	

III. Système mis en expérience $\left\{ \begin{array}{l} 90^{\text{cm}^3} \text{ sol. de } \text{CO}^3\text{KH à } 7 \text{ p. } 100 \\ 10^6 \text{ carbonate double.} \end{array} \right.$

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour....	7	
1	7	
2 jours ...	7	J'ajoute 7 ^e de $\text{CO}^3\text{Mg.}3\text{H}^2\text{O}$
3 ...	4,8	
7 ...	3,8	
9 ...	3,8	
11 ...	3,8	Le système était dans la région de combinaison.
12 ...	3,8	

IV. Système mis en expérience $\left\{ \begin{array}{l} 90^{\text{cm}^3} \text{ sol. de } \text{CO}^3\text{KH à } 8,1 \text{ p. } 100 \\ 10^6 \text{ carbonate double} \end{array} \right.$

Durée.	Concentration.	Observations.
0 jour....	8,1	
1	8	
2 jours ...	8	J'ajoute 7 ^e de $\text{CO}^3\text{Mg.}3\text{H}^2\text{O}$.
3 ...	4,2	
5 ...	3,8	J'ajoute de $\text{CO}^3\text{Mg.}3\text{H}^2\text{O}$.
10 ...	3,8	Le système était dans la région de combinaison.
12 ...	3,8	

En résumé, à ces diverses températures, avec des systèmes initialement très divers, j'ai trouvé les limites suivantes pour la combinaison de $\text{CO}^3\text{Mg} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ avec CO^3KH .

Limites.

Températures.

1°	8 systèmes	moyenne...	2,1
5°	8 systèmes	moyenne...	2,5
8°	{ 2,85 } { 2,8 }	moyenne...	2,8
10°	{ 3,1 } { 3,05 }	moyenne...	3,07
12°	{ 3,1 } { 3,2 } { 3,2 }	moyenne...	3,2
16°	{ 3,7 } { 3,9 } { 3,8 } { 3,8 }	moyenne...	3,8
20°			4

Concentrations

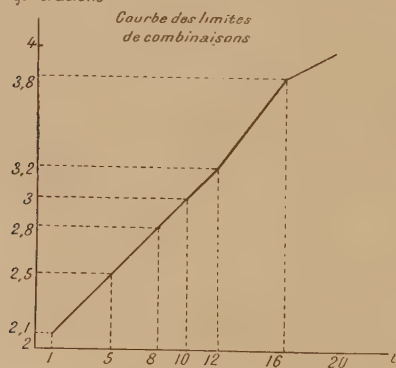


Fig. 40.

COMPARAISON DES LIMITES DES DEUX RÉACTIONS INVERSES.

Température.	Combinaison.	Décomposition.
1 ^o	2,1	2,1
5 ^o	2,5	2,5
7 ^o		2,7
8 ^o	2,8	
10 ^o	3,07	
12 ^o		3,25
14 ^o		3,5
16 ^o	3,8	
17 ^o		3,8
20 ^o	4	4

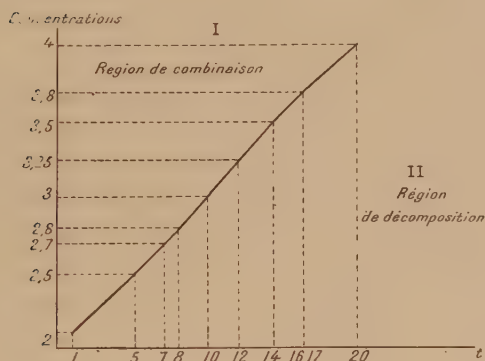


Fig. 41.

CONCLUSIONS.

Le Tableau de comparaison des limites des deux réactions et le graphique qui le résume montrent clairement ce qu'il faut conclure de cette seconde Partie : c'est que les deux réactions inverses ayant les mêmes limites rentrent dans le cas général des réactions limitées et réversibles.

Büchner avait tracé la courbe d'équilibre de cette réaction entre +30^o et +20^o; nous l'avons continuée jusqu'à 0^o, limite inférieure compatible avec l'existence du

système, comme l'a montré l'étude cryoscopique de ces solutions.

Avec cette confusion des limites disparaît l'étude espérée d'une région de *faux équilibres réels*.

VI. — VITESSE DE LA RÉACTION RÉVERSIBLE.

Dans tout ce qui précède, nous avons considéré la réaction réversible d'Engel, au point de vue *statique*, c'est-à-dire défini les équilibres auxquels elle aboutit. Il nous reste maintenant à l'envisager au point de vue *dynamique*, c'est-à-dire à étudier la vitesse avec laquelle elle tend vers son équilibre final.

Rappelons d'abord, brièvement, comment on est convenu de définir la vitesse d'une réaction chimique. Pour cela, imaginons au sein d'une phase un corps qui naît ou disparaît, par suite d'une réaction chimique. La concentration de ce corps dans la phase, ou le poids contenu dans l'unité de volume de la phase, varie d'une façon continue avec le temps. Si donc on a, par des dosages, mesuré à diverses époques les valeurs successives de cette concentration, on pourra construire une courbe, où l'on portera par exemple en abscisse, les temps, et en ordonnée, les valeurs correspondantes de la concentration. Supposons, pour fixer les idées, que cette courbe soit celle de la figure 42. A une certaine époque t , représentée par l'abscisse OA, la concentration a une valeur C représentée par l'ordonnée AB; à une époque $t + \Delta t$, la concentration a une autre valeur $C + \Delta C$. La variation de la concentration pendant le temps Δt est donc égale à ΔC . Si l'on fait tendre Δt vers zéro, le rapport $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ tend en général vers une certaine limite qui est le dérivé $\frac{dC}{dt}$.

C'est cette dérivée qu'on appelle, par définition, la *vitesse de la réaction au temps t* .

La vitesse de la réaction à un temps quelconque sera donc le coefficient angulaire de la tangente menée au point correspondant de la courbe qui exprime la variation de la concentration en fonction du temps.

Ainsi la valeur numérique de la vitesse au temps t sera le coefficient angulaire de la tangente au point B de la courbe. Ce coefficient angulaire n'est autre que la tangente trigonométrique de l'angle BTA, c'est-à-dire le rapport $\frac{BA}{AT}$. C'est par ce moyen que nous déterminerons la vitesse de réaction à un instant quelconque.

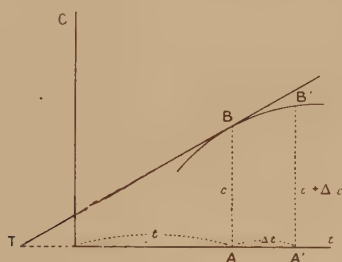


Fig. 42.

Ces préliminaires étant posés, quel est le corps dont nous allons suivre les changements de concentration en fonction du temps, pour étudier la vitesse de la réaction d'Engel? Remarquons que dans la réaction directe, comme dans la réaction inverse, il n'y a qu'une seule phase au sein de laquelle se produisent des changements de concentration : c'est la phase liquide; les phases solides n'en subissant pas. Pour des raisons de commodité pratique faciles à concevoir, nous choisirons pour étudier la vitesse de la réaction, les variations que subit avec le temps la concentration de CO^3KH dans la solution aqueuse, ce qu'on peut déterminer facilement par un titrage alcalimétrique.

Vitesse de décomposition du carbonate double par l'eau.

Ici la concentration du CO^3KH dans la solution aqueuse augmente constamment avec le temps, ce qui veut dire que si la différentielle dt est positive, la différentielle dC l'est également, et, par conséquent, la dérivée $\frac{dC}{dt}$ est positive. Appelons C_0 la concentration ou début de l'expérience. Si, à l'origine, on met en présence du carbonate double et de l'eau, la concentration s'élève progressivement de la valeur zéro ($C_0 = 0$) à une certaine valeur finale C_t qui correspond à l'état d'équilibre. Mais, si le carbonate double est en contact avec de l'eau déjà chargée de CO^3KH en quantité inférieure à celle qui correspond à la limite, la concentration s'élève depuis une certaine valeur initiale C_0 jusqu'à la même valeur finale C_t . Nous considérerons ce dernier cas qui est le plus général.

A un instant t de la réaction, la concentration de CO^3KH a une certaine valeur C_t et la vitesse à cet instant est égale par définition à

$$v_t = \frac{dC_t}{dt}.$$

Nous ignorons absolument quelle peut être la forme analytique de la fonction qui lie la concentration au temps. Cependant, comme le remarque Van 't Hoff ⁽¹⁾, il semble d'une façon générale que la vitesse est, à chaque instant, déterminée par la différence qui existe entre la valeur actuelle de la concentration et sa valeur finale. C'est ce qui a été constaté par Noyes et Witney ⁽²⁾, pour la vitesse de dissolution de l'acide benzoïque et du chlorure de plomb dans l'eau. Nous sommes donc autorisés,

(¹) VAN 'T HOFF, *Leçons de Chimie physique*, t. I, p. 184.

(²) *Zeits. für physikalische*, t. XXIII, p. 609.

par les données expérimentales acquises, à poser la relation

$$v_t = \frac{dC_t}{dt} = f(C_l - C_t);$$

dans l'ignorance où nous sommes de la véritable forme analytique de la fonction f , nous adopterons l'hypothèse la plus simple, et nous admettrons qu'on a

$$v_t = \frac{dC_t}{dt} = K(C_l - C_t).$$

[Remarquons du reste que l'hypothèse à laquelle nous nous arrêtons revient à borner au premier terme le développement de la fonction $f(C_l - C_t)$, suivant la série de Maclaurin.]

Parmi les diverses vitesses d'une réaction, la vitesse initiale est particulièrement intéressante. C'est principalement pour la valeur de cette vitesse que nous avons vérifié la relation posée ci-dessus. En d'autres termes, si l'on appelle v_0 la vitesse initiale et C_0 la concentration initiale, à une même température et sous une même pression, on devra toujours avoir, quelles que soient les valeurs de v_0 et de C_0 ,

$$\frac{v_0}{C_l - C_0} = K.$$

On trouvera ci-après les Tableaux qui résument les expériences faites à diverses températures, sous la pression atmosphérique, sur la vitesse de décomposition du carbonate double par l'eau.

Toutes les données expérimentales nécessaires pour dresser ces Tableaux se trouvent dans la troisième Partie de ce travail, à propos de la détermination de la limite de la réaction. On y trouve les valeurs successives de la concentration mesurée par le nombre de grammes de CO^3KH contenus dans 100^{cm^3} de la solution. A l'aide

de ces nombres, j'ai tracé, pour chaque série d'expériences, une courbe représentant les changements de concentration en fonction du temps.

L'examen de ces courbes conduit aux remarques suivantes. D'abord, comme il était facile de le prévoir, elles sont toutes asymptotes à une droite menée, à chaque température, par la concentration limite. Mais voici qui est plus caractéristique et important : dès le commencement de la réaction, c'est-à-dire dès l'origine des courbes, elles sont si voisines de la limite qu'elles doivent atteindre, que leur courbure est à peu près nulle : ce sont presque des droites. Les réactions, qui donnent les résultats les plus intéressants à ce point de vue, sont celles pour lesquelles la valeur de l'écart entre la concentration initiale et la concentration finale est maxima, c'est-à-dire pour lesquelles $C_0 = 0$. Nous utiliserons plus loin cette remarque (*cf.* p. 177).

Mais, dans ces conditions, il faut bien l'avouer, l'intérêt que présente l'étude de la vitesse de la réaction se trouve bien diminué. En effet, de la courbe représentée par l'équation différentielle

$$\frac{dC}{dt} = K(C_l - C_t),$$

nous n'avons que la partie où elle est asymptote à la droite où elle va se terminer, nous n'avons que la partie où elle est une droite plutôt qu'une courbe. Il importe donc de ne pas exagérer l'usage qu'on peut faire de ces courbes.

Expériences à 1°. — Le Tableau ci-après donne les diverses valeurs de la vitesse aux différentes époques de la réaction :

Époques t .	Vitesse v_t .				
	Exp. I.	Exp. II.	Exp. III.	Exp. IV.	Exp. V.
0 mois.....	0,5	0,4	0,3	0,18	0,1
1 »	0,5	0,4	0,3	0,15	0,1
2 »	0,5	0,4	0,3	0,15	0,1
3 »	0,4	0,15	0,1	0,1	0,1
4 »	0,15	0,15	0,1	0,1	0,1
5 »	0,15	0,1	0,05	0,1	0
6 »	0,1	0,1	0	0	0
7 »	0	0	0	0	0

On voit que la vitesse diminue constamment du début à la fin de la réaction.

Examinons maintenant la vitesse initiale pour chaque série d'expériences. Ces valeurs de la vitesse initiale sont toutes contenues dans la seconde colonne verticale du Tableau suivant. Dans une troisième colonne, se trouvent les différences $C_t - C_0$ entre la concentration finale C_t et la concentration initiale C_0 . Enfin, dans une quatrième colonne, se trouve la valeur, pour chaque expérience, du rapport $\frac{v_0}{C_t - C_0} = K$.

Numéros de l'expérience.	Vitesse initiale v_0 .	$C_t - C_0$.	$K = \frac{v_0}{C_t - C_0}$.
I.....	0,5	2,1	$\frac{0,5}{2,1} = 0,24$
II.....	0,4	1,5	$\frac{0,4}{1,5} = 0,26$
III.....	0,3	1,2	$\frac{0,3}{1,2} = 0,28$
IV.....	0,18	0,7	$\frac{0,18}{0,7} = 0,26$
V.....	0,1	0,4	$\frac{0,1}{0,4} = 0,26$

Valeur moyenne de $K = 0,26$

On voit que le rapport $K = \frac{v_0}{C_t - C_0}$ est sensiblement

constant. Il en résulte qu'on a la relation $v_0 = K (C_l - C_0)$ et l'on pourrait vérifier de même qu'on a plus généralement

$$v_t = K (C_l - C_t) \quad (1).$$

La même loi subsiste à d'autres températures. Voici successivement les résultats (toutes ces expériences ont été faites sous la pression ordinaire) :

Expérience à + 5°.

Époques t .	Vitesse v_t .			
	Exp. I.	Exp. II.	Exp. III.	Exp. IV.
0 mois.....	0,25	0,2	0,12	0,05
1 »	0,25	0,18	0,10	0,05
2 »	0,2	0,18	0,1	0,02
3 »	0,2	0,05	0,02	0,05
4 »	0,1	0,05	0,05	0,02
5 »	0,05	0,05	0,05	0,02
6 »	0,01	0	0	0
7 »	0	0	0	0

N ^{os} de l'exp.	Vitesse initiale v_0 .	$C_l - C_0$	$K = \frac{v_0}{C_l - C_0}$
I.....	0,25	1	$\frac{0,25}{1} = 0,25$
II.....	0,2	0,75	$\frac{0,2}{0,7} = 0,26$
III.....	0,12	0,5	$\frac{0,12}{0,5} = 0,24$
IV.....	0,05	0,2	$\frac{0,05}{0,2} = 0,25$

Valeur moyenne de $K = 0,25$

(1) Ainsi dans l'expérience I au 4^e mois (p. 156) $C_0 = 1,5$ et $C_l = 2,1$; la vitesse trouvée est

$$v_4 = 0,15 \text{ (p. 173),}$$

d'où

$$K = \frac{v_t}{C_l - C_t} = \frac{0,15}{2,1 - 1,5} = 0,25.$$

Expérience à 7°.

Époques t .	Vitesses v_t .			Vitesse initiale		
	Exp. I	Exp. II.		v_0 .	$C_t - C_0$.	K.
0 jour ..	0,9	0,25				
1 » ..	0,9	0,25	Exp. I.	0,9	0,24	$\frac{0,9}{0,24} = 0,37$
2 » ..	0,02	0,1				
3 » ..	0,02	0,1	Exp. II.	0,25	0,7	$\frac{0,25}{0,7} = 0,35$
10 » ..		0,05				
18 » ..		0,05				
22 » ..		0				

Expérience à 11°.

Époques t .	Vitesse v_t .			
	Exp. I.	Exp. II.	Exp. III.	Exp. IV.
0 jour	1,6	1,65	0,2	0,25
1 »	1,6	1,65	0,2	0,3
2 »	0,05	0,6	0,06	0,1
10 »	0,05	0,3	0,01	0,3
15 »		0,3		0,1
20 »				0

N° de l'exp.	Vitesse initiale v_0 .	$C_t - C_0$.	$K = \frac{v_0}{C_t - C_0}$.
I	1,6	3,2	$\frac{1,6}{3,2} = 0,5$
II	1,65	3,2	$\frac{1,65}{3,2} = 0,5$
III	0,2	0,6	$\frac{0,2}{0,6} = 0,5$
IV	0,2	0,5	$\frac{0,25}{0,5} = 0,4$

Moyenne K = 0,5

Toutes ces expériences permettent d'énoncer les lois suivantes :

1° A une même température et sous une même pression, la vitesse de décomposition au carbonate double est proportionnelle à l'écart qui sépare la concentration actuelle de la concentration finale;

2° La valeur numérique qui mesure ce rapport constant dépend elle-même de la température. Ainsi, sous la pression ordinaire, la *constante de vitesse* K croît avec la température, comme on le voit par le Tableau des diverses valeurs trouvées dans les expériences précédentes :

Valeurs moyennes de K à.....	+ 1	0,26
» » »	+ 5	0,25
» » »	+ 7	0,36
» » »	+ 11	0,50

Cet accroissement de la constante de vitesse par l'élévation de la température est du reste un phénomène très général, comme on peut le voir dans les *Leçons de Chimie physique de Van 't Hoff*, t. I, p. 227 et suiv., traduction de Corvisy.

En résumé, nous pouvons considérer comme vérifiée par l'expérience, avec une approximation suffisante, la relation

$$\frac{dC_t}{dt} = K(C_l - C_t),$$

équation différentielle qui, intégrée, fera connaître la fonction qui exprime les changements de la concentration en fonction du temps.

Rappelons que la concentration C_t ne dépend que de la température : c'est une constante qui a été déterminée à propos de la limite de la réaction.

En intégrant on a

$$Kt = \int \frac{C_l - C_0}{C_l - C_t}.$$

Comme vérification, on peut calculer la valeur de la constante donnée par cette formule et la comparer à celle trouvée précédemment par l'expérience.

On a

$$(1) \quad K = \frac{1}{t} \int \frac{C_l - C_0}{C_l - C_t}.$$

D'après une remarque faite ci-dessus (p. 172), la relation étudiée est de nature telle que les conditions les meilleures, on pourrait dire les seules conditions où l'on peut étudier cette équation différentielle, sont celles pour lesquelles on a

$$C_0 = 0.$$

On a alors

$$(2) \quad K = \frac{1}{t} \left(\frac{C_t}{C_t - C_0} \right).$$

Voici le résultat de cette comparaison :

		K.	
		Calculé	Trouvé par
		par	la formule $K = \frac{v_t}{C_t - C_0}$.
		la formule (2).	
1° ($t = 4, 20$)	Cf. p. 156, essai 1.	0,29	0,28
			0,25
			0,26
			0,24
5° ($t = 1$ et 2)	Cf. p. 157, essai 1.	0,34	0,25
			0,26
11° ($t = 2$)	Exp. III, p. 159.	0,4	0,5

Vitesse de combinaison du carbonate de magnésium trihydraté et du bicarbonate de potassium.

Comme dans le cas de la décomposition du carbonate double par l'eau, nous pouvons écrire

$$v_t = \frac{dC_t}{dt} = K(C_t - C_0)$$

et en particulier

$$v_0 = K(C_t - C_0),$$

seulement ici la différence $C_t - C_0$, et, par suite, la dé-

rivée $\frac{dC_t}{dt}$ sont constamment négatives, puisque la concentration du bicarbonate de potassium dans la solution aqueuse diminue avec le temps. Si la relation précédente est reconnue à l'expérience comme suffisamment exacte, on devra trouver pour K une valeur constante à chaque température, valeur qu'on déduira du rapport $K = \frac{v_0}{C_t - C_0}$, identique à celle que nous avons trouvé dans le premier cas. Or, voici les données expérimentales que nous avons obtenues sur la combinaison du carbonate simple à diverses températures sous la pression atmosphérique :

Époques.	A + 1°.		A + 5°.		
	Vitesse v_t .		Vitesse v_t .		
	Exp. I.	Exp. II.	Exp. I.	Exp. II.	Exp. III.
0 mois.....	0,2	0,45	0,06	0,17	0,23
1 »	0,2	0,40	0,06	0,15	0,20
2 mois.....	0,2	0,4	0,06	0,15	0,20
3 »	0,15	0,2	0,01	0,1	0,15
4 »	0,1	0,2	0,01	0,1	0,1
5 »	0,1	0,1	0,05	0	0,1
6 »	0	0,1	0	0	0
7 »	0	0	0	0	0

	Vitesse v_0 .	$K_t - C_0$.	$K = \frac{v_0}{C_t - C_0}$.	Moyenne.
+1°.	{ Exp. I..... 0,25	0,6	0,3	K = 0,29
	{ Exp. II..... 0,45	1,7	0,27	
+5°.	{ Exp. I..... 0,06	0,3	0,2	K = 0,24
	{ Exp. II..... 0,17	0,65	0,26	
	{ Exp. III.... 0,23	0,9	0,25	

Il en est de même à un temps quelconque. Ainsi à +1° ou temps 5 mois, on a

$$v_t = 0,1, \quad C_t = 2,5, \quad K = \frac{0,1}{0,4} = 0,25.$$

Expériences à 7°.

Époques.	v_t	
	Exp. I.	Exp. II.
0 jour.....	0,05	0,35
1 »	0,05	0,35
2 jours.....	0,01	0,05
5 »	0,01	»
10 »	0	0,05
15 »		0,01
34 »		0

	v_0 .	$C_t - C_0$.	$K = \frac{v_0}{C_t - C_0}$.	Moyenne.
Exp. I.....	0,05	0,15	$K = 0,33$	$K = 0,34$
Exp. II.....	0,35	0,9	$K = 0,35$	

Expériences à 11°.

Époques t .	v_t	
	Exp. I.	Exp. II.
0 jour.....	0,08	0,7
1 »	0,08	0,2
2 jours.....	0,01	0,2
10 »	0,01	0,15
20 »	0	0,1
25 »		0

	v_0 .	$C_t - C_0$.	$K = \frac{v_0}{C_t - C_0}$.	Moyenne.
Exp. I.....	0,08	0,4	$K = 0,2$	$K = 0,27$
Exp. II.....	0,7	2	$K = 0,35$	

Expériences à 16°.

Époques t .	Vitesse v_t .		
	Exp. I.	Exp. II.	Exp. III.
0 jour.....	0,7	1,65	2,2
1 »	0,04	0,17	0,25
4 jours.....	0,04	0,06	0,1
7 »	0,01	0,01	0,1
10 »	0	0,01	0,1
15 »		0	0

	v_0 .	$C_t - C_0$.	$K = \frac{v_0}{C_t - C_0}$.	Moyenne.
Exp. I.....	0,7	0,9	$K = 0,7$	$K = 0,69$
Exp. II.....	1,65	2,4	$K = 0,69$	
Exp. III.....	2,2	3,2	$K = 0,68$	

En résumé, il résulte de ces expériences :

1° Qu'à une même température et sous une même pression, la vitesse de combinaison du $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ avec le CO^3KH est proportionnelle à l'écart qui sépare la concentration actuelle et la concentration finale du bicarbonate de potassium dans la solution aqueuse. Il faut seulement remarquer que cette proportionnalité est vérifiée d'une manière un peu moins satisfaisante que pour la décomposition du carbonate double.

2° Que la valeur de la constante K dépend de la température et augmente avec elle, comme dans le cas de la décomposition du sel double.

VII. — CONSÉQUENCES THÉORIQUES DE RÉSULTATS TROUVÉS DANS LA TROISIÈME PARTIE.

Les expériences relatées dans la troisième Partie de ce travail ont montré que la réaction étudiée par Engel est, contrairement à ses affirmations, pleinement réversible, même aux plus basses températures compatibles avec l'existence du système chimique mis en jeu dans les deux transformations inverses. Cette dernière constatation est importante, car l'abaissement de la température développe et fortifie dans un système chimique ces résistances passives, assimilables aux frottements de la Mécanique, qui s'opposent à la réversibilité des transformations matérielles et les rendent ainsi irréversibles. Si donc on constate qu'un système matériel, aux plus basses températures compatibles avec son existence, jouit de la réversibilité de ses transformations, on pourra con-

clure, sans crainte d'erreur, croyons-nous, qu'il conservera cette propriété aux températures plus élevées et, par conséquent, dans tout l'intervalle de température où il est capable de subsister. Cette conclusion paraît inattaquable en raison de tous les faits actuellement connus, du moins tant que la pression ne change pas et demeure égale à la pression atmosphérique ou peu différente.

L'introduction de cette réserve au sujet du rôle possible de la pression sur la réversibilité ou l'irréversibilité des transformations matérielles, nous paraît imposée par quelques expériences de W. Spring ⁽¹⁾. Si les conclusions de ces expériences étaient confirmées et rigoureusement établies, le système chimique étudié par Engel que nos expériences, jointes à celles de Büchner, montrent situé, sous la pression ordinaire, dans la zone des transformations réversibles dans tout l'intervalle compatible avec son existence; ce système pourrait entrer sous des pressions très différentes dans la zone d'irréversibilité. Il nous paraît donc prudent de limiter à la pression ordinaire et aux pressions voisines la validité des résultats expérimentaux qui nous ont montré la réversibilité de la réaction d'Engel.

Ces réserves faites, nous pouvons formuler la proposition suivante comme un résultat d'expérience :

Sous la pression ordinaire, la réaction d'Engel est réversible dans tout l'intervalle de température compatible avec l'existence du système chimique qu'elle met en jeu.

Dire que cette réaction est réversible, comme le sont par exemple les phénomènes d'éthérification et de saponification, c'est dire qu'elle appartient au domaine de la

(1) W. SPRING : Sur la décomposition de quelques sulfates à la suite d'une déformation mécanique, in *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. XXIII, année 1904, p. 187.

Thermodynamique classique, cette Thermodynamique qui peut négliger les résistances passives, absolument comme certaines parties de la Mécanique rationnelle, de la Mécanique céleste notamment, peuvent ne pas tenir compte des frottements. Entrant ainsi dans le domaine de la Thermodynamique classique, elle sort par là même du cadre de cette Thermodynamique plus compréhensive qui est obligée de compter avec les résistances passives génératrices d'irréversibilité, et où elle semblait devoir se placer, d'après les travaux d'Engel, à côté des réactions étudiées par Pélabon et Jouniaux.

Dans ces conditions, la réaction que nous avons étudiée obéit, pour ce qui concerne les conditions de l'état d'équilibre auquel aboutissent les deux transformations inverses, à la règle des phases, car cette règle manifestement valable pour le domaine de la Thermodynamique classique est violée dans le cas où les résistances passives cessent d'être négligeables. Or, voyons ce que nous donne, dans le cas particulier qui nous occupe, l'application de cette règle :

Le système dont la transformation réversible est représentée par l'équation



est formé de trois composants indépendants qui sont CO^3KH , CO^3Mg , H^2O . Il est partagé en trois phases, dont deux sont solides, à savoir le carbonate simple et le carbonate double, et la troisième, la solution aqueuse, est liquide. Ce système est bivariant, puisque le nombre des composants est égal au nombre des phases. Cela veut dire que si l'on fixe la température et la pression, la composition de la phase liquide doit être dans le système parvenu à l'état d'équilibre, rigoureusement déterminée. C'est en effet ce que l'expérience nous a montré, et c'est ce qui nous a permis, dans la troisième Partie de ce travail,

de tracer la courbe qui donne la composition de la liqueur à l'état d'équilibre pour diverses températures sous la pression ordinaire.

Il résulte, en outre, de l'examen de cette courbe que sous pression donnée et à température donnée, il n'y a qu'une seule composition de la liqueur aqueuse parvenue à l'état d'équilibre. L'expérience nous montre donc que par la fixation de deux variables indépendantes, non seulement la composition de la solution se trouve déterminée, mais encore que cette *détermination est unique*. Or, cette unicité de la détermination n'est pas une conséquence nécessaire de la règle des phases, contrairement à ce qu'on paraît croire assez communément. En raison de l'importance de cette question, nous demandons qu'il nous soit permis de nous y arrêter quelque peu et de développer notre pensée.

VIII. — LA DÉTERMINATION DES SYSTÈMES CHIMIQUES ET LA RÈGLE DES PHASES.

Quand on dit, en Mathématiques, qu'une fonction d'une ou de plusieurs variables indépendantes est déterminée par la fixation de ces variables, on sait parfaitement que cette détermination n'est pas nécessairement unique, mais qu'elle peut être multiple et qu'il peut même y avoir un nombre infini de déterminations. Pour ne citer qu'un exemple, on sait que l'expression

$$y = \arcsin x$$

comporte une infinité de déterminations de la fonction y pour chaque valeur donnée à la variable indépendante x .

Or, cette vérité semble avoir été inconsciemment méconnue par certains physico-chimistes dans l'application de la règle des phases. La démonstration théorique de cette règle montre que si l'on fixe dans un système maté-

riel susceptible de transformations physiques ou chimiques, un certain nombre de variables indépendantes, nombre qui dépend de la variance du système, les autres grandeurs variables se trouvent par là nettement déterminées au moment de l'équilibre. Ainsi, dans un système bivariant, si l'on fixe la température et la pression, la composition de chacune des phases au moment de l'équilibre est, par là, nettement déterminée. Mais, détermination ne veut pas dire détermination unique; elle peut vouloir dire tout aussi bien déterminations multiples et même déterminations en nombre infini. *La règle des phases commande le fait, mais ne limite en rien le nombre des déterminations.*

Voilà ce qu'enseigne, sans contestation possible, le pur raisonnement. Il montre la possibilité de déterminations multiples dans les états d'équilibres commandés par la règle des phases. Mais cette possibilité se réalise-t-elle vraiment ou demeure-t-elle seulement virtuelle? L'expérience est en faveur de ces déterminations multiples, dont la théorie prévoit la possibilité.

A vrai dire, nous ne connaissons qu'un exemple bien net et vraiment indiscutable de déterminations multiples dans les équilibres chimiques soumis à la règle des phases. Cet exemple nous est fourni par les résultats obtenus par Tammann dans l'étude des formes que présente l'eau aux températures inférieures à 0° et sous des pressions de quelques milliers d'atmosphères. Dans ces conditions, il se produit une nouvelle variété de glace, la glace III, distincte de la glace ordinaire ou glace I. Le mélange de ces deux variétés constitue un système univariant, formé d'un composant indépendant, l'eau, partagé en deux phases solides : la glace I et la glace III. Par conséquent, si l'on prend la pression comme variable indépendante et si on lui assigne une valeur fixe, il résulte de la règle des phases que la température à laquelle les deux

variétés de glace peuvent coexister à l'état d'équilibre se trouve dès lors rigoureusement déterminée. C'est ce que l'expérience vérifie. En assignant à la pression des valeurs croissantes et en mesurant pour chacune de ces pressions la valeur de la température à laquelle coexistent à l'état d'équilibre les deux variétés de glace, Tammann a pu tracer la courbe DJ (fig. 43) qui donne tous les états d'équilibre entre la glace I et la glace III.

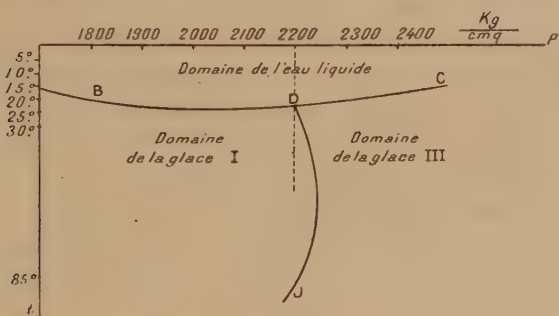


Fig. 43.

Cette courbe, qui constitue ce qu'on appelle en général une courbe de transition, commence au point triple D, dont les coordonnées sont $t = -22^\circ$ et $p = 2200^{\text{kg}}$ par centimètre carré où elle rencontre les courbes de fusion BD de la glace I et DG de la glace III; elle se continue au-dessous du point J ($t = -80^\circ$, $p = 2210^{\text{kg}}$), où elle n'a pas encore été suivie. Elle sépare le plan de la figure en deux régions : celle de gauche qui est le domaine de pleine et absolue stabilité de la glace ordinaire I et celle de droite qui est le domaine de pleine et absolue stabilité de la glace III. Or, cette courbe tourne sa concavité vers l'axe des températures et présente un point à tangente verticale. Il en résulte qu'à gauche de ce dernier point à une seule valeur de la pression correspondent deux valeurs de la température d'équilibre (ainsi, à la pression de 2230^{kg} par cen-

timètre carré correspondent les deux températures d'équilibre -31° et -70°). La construction expérimentale de cette courbe vérifie la règle des phases en quelque sorte dans sa plénitude : elle montre que le choix de la pression entraîne la détermination de la température et que cette détermination n'est pas nécessairement unique, puisqu'ici elle est double.

Tammann a, du reste, reconnu des faits analogues sur une courbe établie par lui entre la glace ordinaire et une autre variété de glace obtenue, comme la glace III, sous de très fortes pressions et à de basses températures, mais qui est beaucoup moins stable que la glace III. Entre cette nouvelle variété de glace que Tammann appelle glace II, et la glace ordinaire, il peut s'établir des états d'équilibre que Tammann a déterminés expérimentalement et représentés par une courbe, dont la forme est absolument analogue à celle de la glace III (*fig. 43*). Si, réellement, cette nouvelle variété de glace ne représente pas un état métastable, il en résulte qu'à une valeur de la pression correspondent deux valeurs de la température d'équilibre : ainsi, à la pression de 2230^{kg} par centimètre carré correspondent les deux températures -25° et -37° ⁽¹⁾. C'est une nouvelle démonstration expérimentale de la possibilité des déterminations multiples dans les états d'équilibre soumis à la règle des phases (il est même vraiment digne de remarque, que l'éminent professeur de Göttingen ne paraisse pas avoir songé à interpréter dans ce sens les résultats de ses expériences).

Les états d'équilibre qui s'établissent entre les diverses variétés de glace sous de très fortes pressions et à de basses températures, fournissent les seuls exemples qui

(1) Plus généralement à toutes les pressions comprises entre 2230^{kg} et 2252^{kg} correspondent deux températures d'équilibre, situées entre -25° et -37° .

paraissent, à notre sens, absolument indiscutables sur la possibilité de déterminations multiples dans l'application de la règle des phases. D'autres exemples qu'on pourrait invoquer prêtent à la critique et, par conséquent, nous les passons sous silence. La difficulté, en effet, dans une vérification expérimentale, c'est d'être bien sûr que les états d'équilibre multiples qu'on croit observer appartiennent bien à un seul et même système, c'est-à-dire à un ensemble matériel composé des mêmes corps et des mêmes formes allotropiques et isomériques. Cette certitude est indispensable, sans quoi on pourrait avoir en réalité plusieurs systèmes matériels différemment composés et dont chacun n'aurait qu'une seule et unique détermination pour son état d'équilibre. La multiplicité des états d'équilibre serait alors une apparence trompeuse, puisqu'au lieu d'appartenir tous à un seul et même système, ces équilibres se rapporteraient en fait à des systèmes différents. Or, il est souvent bien difficile de décider de l'identité qualitative de systèmes pris dans des états différents d'équilibre, parce qu'un corps peut avoir pris, par exemple, d'un équilibre à l'autre, une nouvelle forme allotropique.

Le problème expérimental à résoudre apparaît donc comme fort délicat, mais les exemples que nous avons empruntés aux travaux de Tammann échappent à ces incertitudes et peuvent, par conséquent, être considérés comme une preuve expérimentale décisive de la possibilité d'états d'équilibre multiples correspondant à une même valeur de la variable indépendante pour un même système univariant assujéti à la règle des phases.

Sans doute, on pourrait désirer une démonstration expérimentale plus riche; mais un seul fait bien certain, bien constaté a, en somme, une valeur probante décisive. De plus, il paraît probable que des expériences nouvelles nous fourniront d'autres vérifications. C'est ce que per-

mettent d'espérer les recherches que Tammann poursuit depuis de longues années sur la fusion des corps solides sous de très hautes pressions.

Ce savant a déterminé expérimentalement la courbe de fusion d'un très grand nombre de corps, c'est-à-dire la courbe des états d'équilibre entre un solide et le liquide provenant de sa fusion. Le mélange de ces deux phases, fournies par un seul et même corps, constitue un système univariant. Il n'y a donc qu'une variable indépendante qui sera, par exemple, la pression, et la fixation d'une valeur pour cette variable entraîne la détermination de la température, au sein du système en équilibre. La suite continue des états successifs d'équilibre, qui peuvent s'établir entre la phase solide et la phase liquide, constitue la *courbe de fusion* du corps considéré, et chaque point de cette courbe représente ce qu'on appelle le *point de fusion* de ce corps, point dont les coordonnées font connaître les valeurs conjuguées de la température et de la pression auxquelles se fait la fusion réversible du corps.

Or, l'expérience montre que, dans la plupart des corps pris à l'état cristallisé ⁽¹⁾, la courbe de fusion monte de

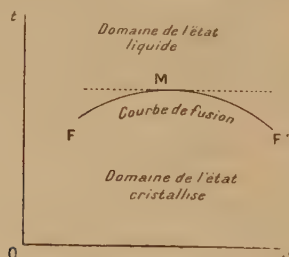


Fig. 44.

droite à gauche et se rapproche visiblement d'un point où sa tangente serait horizontale. Ce dernier point serait

⁽¹⁾ Il y a quelques exceptions, telles que l'eau, le bismuth, etc.

certainement un point où la température de fusion serait maximum et au delà duquel elle diminuerait pour des pressions croissantes. Du reste, on arrive à la même conclusion, en discutant l'équation différentielle de Clausius et Clapeyron :

$$\frac{dt}{dp} = \frac{1}{E} \frac{T}{L} (V_l - V_s),$$

par laquelle se représente, pour le domaine de la Thermodynamique classique, la relation qui unit les valeurs correspondantes de la température et de la pression d'équilibre pour tous les changements d'état réversibles. Dans cette équation, l'équivalent mécanique de la chaleur E et la température absolue de fusion T sont des quantités essentiellement positives; la chaleur latente de fusion L s'est toujours montrée expérimentalement positive, dans tous les exemples connus, bien que Tammann suppose qu'elle puisse devenir négative dans certaines conditions; par conséquent, le signe de la dérivée $\frac{dt}{dp}$ n'est autre que celui du terme $(V_l - V_s)$, c'est-à-dire de la différence entre le volume spécifique V_l de la phase liquide et le volume spécifique de la phase solide V_s . Or, pour la plupart des corps (l'eau, le bismuth et quelques autres exceptés), la fusion réalisée sous la pression ordinaire s'accompagne d'une augmentation de volume, en sorte que $V_l > V_s$, et par suite la dérivée $\frac{dt}{dp}$ est positive. La température croît donc en même temps que la pression et, par conséquent, la courbe de fusion monte de gauche à droite suivant FM. Mais, comme un liquide est, en général, au voisinage de la pression ordinaire, notablement plus compressible que le solide dont il provient, la différence $V_l - V_s$ va sans cesse en diminuant. Il est donc très vraisemblable qu'à un moment donné elle devient nulle, puis change de signe, et par suite la température de

fusion doit passer par un maximum pour une certaine pression, puis diminuer par l'accroissement de la pression. La courbe de fusion doit alors présenter une branche MF' qui descend de gauche à droite. Par conséquent, au voisinage du point M, à une seule et même valeur de la température doivent correspondre deux valeurs de la pression d'équilibre. On voit donc que, dans ces conditions, la fixation de la température entraîne deux déterminations de la pression dans ces systèmes univariants à l'état d'équilibre.

La théorie permet donc de prévoir, avec un très haut degré de probabilité, l'existence d'une température maxima de fusion pour la plupart des corps et par conséquent l'existence de deux déterminations pour les états d'équilibre réalisables à une même température au voisinage du maximum. Sans doute, la consécration de l'expérience manque encore à ces spéculations, car cette température maxima de fusion n'a pas encore été atteinte; mais dans certains cas, on s'en est approché de fort près. Ainsi, Tammann a déterminé le tracé d'une courbe de fusion d'un alcool tertiaire, le diméthyléthylcarbinol $(\text{CH}^3)^2 \text{C}^2\text{H}^5 \text{COH}$, depuis la pression ordinaire où sa température de fusion est voisine de -9° , jusqu'à la pression de 3880 kg-cm^2 où cette température est devenue égale à $+38^\circ$. Or, en ce dernier point, la dérivée première est presque nulle $\left(\frac{dt}{dp} = 0,002\right)$ et la tangente à la courbe à peu près horizontale. On n'est donc pas très éloigné de la température maxima de fusion prévue par la théorie, température qu'on peut calculer par une extrapolation très légitime.

Il y a donc de sérieuses raisons de croire à l'existence d'une température maxima de fusion pour certains corps, et par suite à l'existence de deux valeurs de la pression d'équilibre pour une même température voisine de ce

maximum. Cependant, même en admettant que, par la réalisation expérimentale de pressions supérieures à celles que Tammann a pu développer jusqu'ici, on puisse prolonger le tracé de certaines courbes de fusion jusqu'au point maximum et au delà, il ne faudra pas se hâter de conclure par cette seule constatation à l'existence de deux déterminations pour les états d'équilibre réalisés à une même température. Il faudra, au préalable, s'être assuré que le système matériel considéré est bien qualitativement le même à ces deux états d'équilibre, c'est-à-dire que le solide et le liquide ont gardé la même forme allotropique, que le solide, notamment, a gardé le même état cristallin.

On peut donc admettre, sans grande crainte d'erreur, que nos connaissances actuelles sur l'allure des courbes de fusion de plusieurs corps rendent très vraisemblable le fait de déterminations multiples dans les états d'équilibre de certains systèmes univariants assujettis à la règle des phases.

On sait que, dans sa théorie de la fusion, Tammann s'est avancé très loin et très hardiment dans la voie des hypothèses. Non seulement il admet l'existence d'une température maxima de fusion, mais encore celle d'une température minima et, en même temps, il admet l'existence d'une pression maxima et d'une pression minima de fusion. En d'autres termes, Tammann croit que la courbe de fusion de tous les corps est fermée sur elle-même comme le représente la figure ci-après (*fig. 45*). La partie du plan intérieure à cette courbe serait le domaine de toutes les formes solides cristallisées d'un corps quelconque; à l'extérieur de la courbe s'étendrait le domaine de l'état gazeux, de l'état liquide, enfin de l'état solide vitreux et amorphe, ce dernier état étant considéré par Tammann, certainement avec raison, comme une sorte de prolongement continu de l'état liquide. En d'autres termes, à l'intérieur

de la courbe se trouverait le domaine de toutes les formes anisotropes, à l'extérieur celui de toutes les formes isotropes, si toutefois on fait abstraction de ces corps, à la

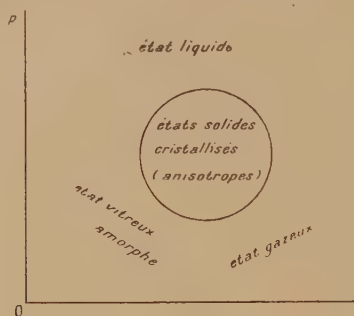


Fig. 45.

vérité peu nombreux, qui présentent à l'état liquide des formes anisotropes constituant ce qu'on appelle *cristaux liquides* de Lehmann.

Si ces vues de Tammann sont exactes, et si les courbes de fusion des corps sont véritablement fermées, on voit que, entre certaines limites de température et de pression, à chaque valeur de la température correspondent deux valeurs de la pression, et à chaque pression deux valeurs de la température. Si alors le système est resté qualitativement le même, on aura de nouveaux exemples de doubles déterminations pour les états d'équilibre réalisés par un système à une température donnée ou sous une pression donnée.

Malheureusement, l'existence de courbes de fusion fermées est encore très éloignée de la vérification expérimentale : aussi continue-t-elle d'être contestée.

Aussi, nous ne retiendrons, en fin de compte, à l'appui de la possibilité de déterminations multiples dans les états d'équilibre prévus par la règle des phases, que les exemples certains fournis par les équilibres de la glace I avec la glace II et la glace III. Nous pourrions y ajouter

comme ayant un haut degré de probabilité la dualité des équilibres qui doivent très vraisemblablement s'établir entre l'état solide cristallisé et l'état liquide d'un corps de part et d'autre de sa température maxima de fusion.

Les exemples que nous venons de citer sont tous empruntés à des systèmes univariants, mais la possibilité théorique des déterminations multiples conformes à la règle des phases apparaît manifestement indépendante de la variance des systèmes : elle doit donc aussi se rencontrer dans les systèmes bivariants. Dans ces derniers, on prend d'ordinaire pour variables indépendantes la température et la pression, et, si leurs valeurs sont fixées, il en résulte que la composition des diverses phases du système est par là même pleinement déterminée. Mais rien n'oblige à admettre que cette détermination doive être nécessairement unique; bien au contraire, on peut admettre *a priori* la possibilité de déterminations multiples en nombre infini pour la composition de l'une quelconque des phases du système parvenu à l'état d'équilibre. C'est à l'expérience seule qu'il appartient de dire si la possibilité théorique et spéculative se traduit par une réalité positive et concrète.

Pour mieux préciser ces idées, prenons trois axes coordonnés (*fig. 46*). Sur les axes horizontaux *Ot* et *Op* nous porterons respectivement les températures et les pressions, c'est-à-dire les valeurs des variables indépendantes. Sur l'axe vertical *Oc*, nous porterons les valeurs d'une grandeur qui suffira dans certains cas à définir la composition de l'une des phases du système : ainsi dans le système d'Engel que nous avons étudié, la composition de la phase liquide peut être définie par sa concentration en bicarbonate de potassium. Le lieu des points tels que *C*, qui marquent la composition de la phase liquide correspondant à une température et à une pression données, est une certaine surface, dont la forme géométrique nous est,

dans l'état présent de la Science, totalement inconnue. Rien ne nous interdit de supposer que, dans quelques cas, certaines droites parallèles à l'axe vertical Oc pourraient

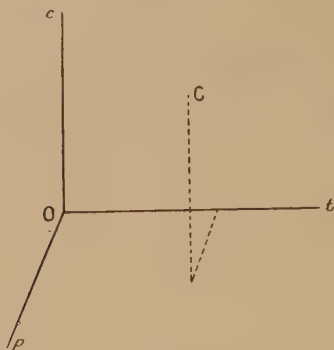


Fig. 46.

couper cette surface en deux ou plusieurs points réels, voire même en une infinité de points réels. Il y aurait alors, pour une même couple de valeurs de la température et de la pression, plusieurs valeurs ou même une infinité de valeurs pour la composition correspondante de la phase considérée parvenue à l'état d'équilibre. Si, en outre, ces valeurs diverses de la composition étaient, indépendamment de leur réalité analytique, physiquement réelles, c'est-à-dire compatibles avec les conditions d'existence du système considéré; si, enfin, le système se montrait, pour ces divers états d'équilibre, qualitativement identique à lui-même et apparaissait comme un système ayant simplement subi des modifications quantitatives de composition, si ces conditions étaient réalisées, alors on serait en droit de conclure qu'on est en présence d'un exemple de déterminations multiples dans les états d'équilibre que présente un système bivant soumis à la règle des phases.

Nous sommes encore loin, il est à peine besoin de le

dire, de cette vérification expérimentale. Pour les systèmes bivariants, les physico-chimistes ne paraissent guère s'être beaucoup occupés jusqu'ici de déterminer des surfaces telles que celles dont nous venons d'esquisser le tracé. Ils se bornent généralement à déterminer par l'expérience des sections planes de ces surfaces et en particulier les sections faites par le plan $p=1$ atmosphère.

C'est ce que nous avons fait nous-mêmes, du reste, pour le système bivariant d'Engel, que nous avons étudié dans la troisième Partie de ce travail. La courbe que nous avons déterminée expérimentalement représente les variations que subit, sous la pression constante de l'atmosphère, la composition de la phase liquide en fonction de la température. Dans toute l'étendue de cette courbe, à une valeur de la température ne correspond qu'une valeur de la composition d'équilibre. Et bien que l'allure de cette courbe laisse prévoir l'existence d'un point à tangente horizontale, cependant il est probable que la courbe se termine avant de l'atteindre parce que le système est modifié par la décomposition du $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ par la chaleur vers 40° .

Donc, sous la pression ordinaire, l'état d'équilibre auquel aboutit la réaction d'Engel, ne présente pas de déterminations multiples. En serait-il de même sous des pressions très supérieures à la pression atmosphérique? Et ne verrait-on pas dans ces conditions nouvelles la courbe d'équilibre prendre une forme nouvelle et présenter alors une tangente horizontale? Si cela était, il y aurait, au moins dans un certain intervalle de température, deux températures correspondant à une même composition de la solution aqueuse parvenue à l'état d'équilibre. Sans doute, rien ne permet d'affirmer que cette éventualité se produise, mais rien non plus, nous semble-t-il, ne permet de la nier. Et l'on ne peut s'empêcher de songer que c'est sous de très fortes pressions, sous des pressions de

quelques milliers d'atmosphères, que Tammann a découvert les faits qu'on peut invoquer en faveur de la possibilité de déterminations multiples dans les états d'équilibre gouvernés par la règle des phases.

Quoi qu'il en soit, on voit combien il serait téméraire d'affirmer une dérogation à la règle des phases par ce seul fait qu'on aurait trouvé expérimentalement deux compositions différentes, à une même température et sous une même pression, pour la solution aqueuse du système d'Engel parvenu à l'état d'équilibre. C'est cependant ce que dit Büchner dans son Mémoire déjà cité ⁽¹⁾, puisqu'il prétend que la dualité qu'Engel avait constatée inexactement pour la composition de la solution aqueuse parvenue à l'état d'équilibre eût été en opposition avec la règle des phases. Non; cette simple constatation ne suffit pas et il faut qu'une autre condition soit remplie pour qu'on se trouve en présence d'une dérogation à la règle des phases. Il faut que les deux états d'équilibre définis par les deux compositions différentes de la solution aqueuse, soient en outre reliés entre eux par une suite *continue* d'états d'équilibre correspondant à toutes les compositions intermédiaires et forment ainsi comme les deux extrémités d'une chaîne ininterrompue d'états d'équilibre. Dans ce cas, on se trouverait en présence d'un phénomène tout pareil à celui qui a été signalé dans l'Introduction, à propos des réactions étudiées par Pélabon et Jouniaux. Cette suite continue d'états d'équilibre constituerait en réalité des faux équilibres tout à fait comparables à ceux que produit en Mécanique le frottement et qui empêchent un corps placé sur un plan incliné de céder à l'action de la pesanteur pour toutes les valeurs de l'inclinaison comprises entre zéro et un certain maximum.

(¹) Depuis, le professeur Büchner s'est rangé à l'opinion que je soutiens après un échange d'idées sur ce sujet.

En des cas pareils, on a des phénomènes où entrent en jeu des résistances passives et qui, par conséquent, sortent de la Thermodynamique classique et ne sont pas régis par la règle des phases. Ils constituent ce que M. Duhem appelle des « faux équilibres réels ». Si les résultats d'Engel avaient été exacts, ils auraient eu ce caractère d'offrir une suite continue d'états d'équilibre pour toutes les compositions de la phase liquide intermédiaires entre deux compositions limites. Il n'y aurait pas eu, dans ce cas, deux compositions d'équilibre seulement, mais une *infinité de compositions d'équilibre formant une suite continue*. Et c'est ce dernier caractère qui eût été seul en opposition avec la règle des phases *en raison de la continuité de cette suite infinie*, car, ainsi que nous l'avons fait remarquer, la règle des phases n'exclut nullement la possibilité d'une infinité de déterminations pour les états d'équilibre qu'elle commande, et c'est ce qui aurait lieu, par exemple, si la fonction des variables indépendantes qui commande ces états d'équilibre était une fonction transcendante, telle qu'une fonction sinusoïdale. Mais, *dans ce cas, toutes ces déterminations en nombre infini formeraient une suite discontinue et non pas continue*. Ce n'est donc pas l'infinité des déterminations qui crée une dérogation à la règle des phases : c'est leur continuité. Même dans ce cas extrême, où les déterminations seraient en nombre infini, la règle des phases conserverait toute sa valeur, *puisque cette infinité de déterminations demeurerait assujettie à une loi*. Ce qui serait contraire à la règle des phases, ce serait l'existence d'un système présentant une infinité d'états d'équilibre indépendants de toute loi.

Nous avons cru devoir insister sur ces considérations, parce qu'elles paraissent nécessaires pour essayer de mettre fin à une confusion, qui paraît se produire chez un certain nombre d'esprits enclins à croire que la règle des phases commande l'unité de la détermination pour les

états d'équilibre. Non; la règle des phases dit que la fixation des variables indépendantes, qui rend en quelque sorte disponible la variance du système, a pour effet d'entraîner la détermination de l'équilibre. Mais elle ne dit rien de plus et nul n'a le droit de lui faire dire davantage. Théoriquement, elle permet plusieurs, même une infinité d'états d'équilibre.

Est-ce à dire maintenant que ces possibilités d'équilibre multiples se réalisent souvent? Non; et il est facile de prévoir que la réalité physique doit restreindre singulièrement le champ des possibilités mathématiques. Dans un problème de physique, toutes les solutions analytiquement réelles ne sont pas admissibles par cela même. Il faut encore qu'elles soient compatibles avec les conditions imposées au système. Ainsi, parmi les déterminations des états d'équilibre commandés par la règle des phases, il ne faudra retenir, comme nous l'avons fait remarquer, que celles qui sont compatibles avec l'existence du système étudié. On ne peut évidemment parler de déterminations multiple pour les états d'équilibre d'un système, que si ce système est bien toujours le même à ces divers états, s'il est composé exactement des mêmes corps représentant les mêmes formes allotropiques et isomériques. Or, le progrès de nos connaissances nous montre chaque jour, d'une façon plus frappante, la fréquence du polymorphisme et, dès qu'au sein d'un système un corps seulement a changé de forme allotropique ou isomérique, on ne peut plus dire qu'on est en présence du même système. En fait, un système donné a son existence comprise entre des limites assez étroites de pression et surtout de température. Et c'est sans doute cette étroite limitation du domaine d'existence des systèmes matériels qui rend si rares les cas de déterminations multiples des états d'équilibre, dont la théorie montre la possibilité.

La possibilité d'une infinité de déterminations distri-

buée en une suite discontinue, possibilité purement spéculative et abstraite, a bien des chances de ne jamais se rencontrer dans la réalité. Les déterminations multiples, en nombre fini, doivent être également très rares. Ce nombre ira-t-il en se multipliant à l'avenir? Rien n'interdit de l'espérer. C'est l'étude des phénomènes observés sous des pressions de quelque milliers d'atmosphères qui nous a donné les seuls cas authentiques de doubles déterminations que nous puissions citer. Peut-être les progrès de notre outillage technique, en nous donnant des matériaux plus résistants, nous permettra-t-il d'opérer sous des pressions encore plus fortes et multipliera-t-il les exemples de ces déterminations. La Chimie des hautes températures, fondée par H. Sainte-Claire Deville, a été d'une fécondité extrême, puisque c'est elle qui, en montrant que la réversibilité était possible dans certaines transformations chimiques, a permis de les faire rentrer dans le cadre de la Thermodynamique classique. Peut-être la Chimie des hautes pressions nous réserve-t-elle des fruits aussi abondants.

QUATRIÈME PARTIE.

ACTION DU CO^3KH SUR LES SELS SOLUBLES DE NICKEL ET DE COBALT.

Dans le Mémoire où il a étudié l'action de CO^3KH sur les sels de Mg ⁽¹⁾, H. Sainte-Claire Deville a donné les résultats qu'il a obtenus avec les sels des autres métaux.

(¹) *Annuaire de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXXIII, 1851, p. 90.

Le plus souvent, il n'a observé que des précipités d'hydrates; dans quelques cas, il s'est formé des carbonates doubles de formule complexe; cependant, avec les sels de nickel et de cobalt, il a obtenu des carbonates doubles, dont la formule est analogue à celle du carbonate double de magnésium : $\text{CO}^3\text{Ni} \cdot \text{CO}^3\text{KH} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ et $\text{CO}^3\text{Co} \cdot \text{CO}^3\text{KH} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$.

La quatrième Partie de ce travail sera consacrée aux recherches effectuées pour savoir jusqu'à quel point on peut appliquer, aux sels de Ni et de Co, les résultats obtenus avec les sels de magnésium.

I. — SELS DE NICKEL.

Préparation.

H. Sainte-Claire Deville ne dit pas s'il a obtenu le carbonate simple de nickel : $\text{CO}^3\text{Ni} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$, mais cela est probable, et s'il n'en a pas parlé dans son Mémoire, c'est qu'il n'étudiait que les carbonates doubles formés par le CO^3KH . Il serait extraordinaire que ce carbonate lui eût échappé, alors qu'il est si facile de voir qu'on peut obtenir deux carbonates différents par action des solutions de CO^3KH sur les solutions des sels de nickel. Pour cela, il suffit d'observer ce qui se passe d'une manière constante dans cette réaction. Au commencement, il se produit un fort dégagement de gaz carbonique, plus vif qu'avec les sels de magnésium, et il se précipite un sel vert très pâle et très léger. Après quelque temps, si la concentration initiale du bicarbonate de potassium dans le mélange était un peu élevée, il se précipite un sel plus dense et d'un vert plus foncé. Il y a donc bien deux carbonates possibles.

A la lumière des résultats trouvés dans le cas analogue des sels de magnésium, on est amené à opérer de la ma-

nière suivante, pour obtenir ces deux carbonates à l'état de pureté pour l'analyse.

Pour le $\text{CO}^3\text{Ni}.3\text{H}^2\text{O}$, il faut que la concentration initiale du CO^3KH dans le mélange soit faible. On n'a aucune raison de prévoir un changement dans la nature du précipité pendant la réaction, si elle est isothermique, puisqu'il ne s'en produit pas dans le cas analogue du magnésium, et en fait je n'en ai jamais constaté.

Pour préparer le $\text{CO}^3\text{Ni}.\text{CO}^3\text{KH}.4\text{H}^2\text{O}$, il faut d'abord que la concentration initiale du bicarbonate de potassium dans le mélange soit élevée. Mais, de plus, il faut prévoir la possibilité d'un changement de précipité vers la fin de cette préparation, puisque, dans le cas des sels de magnésium, il peut se faire alors du carbonate simple. On évite ce mélange des deux carbonates en maintenant la concentration du bicarbonate de potassium à sa valeur élevée. Pour cela, on pourra mettre dans le mélange un petit sac de toile, contenant des cristaux de CO^3KH , qui se dissoudront peu à peu en remplaçant le bicarbonate de potassium qui disparaît par double décomposition. On remarque, dans cette préparation, qu'il ne se fait pas de carbonate double sans formation préalable de carbonate simple : on voit, en effet, que le précipité floconneux de carbonate simple apparaît toujours au début de la réaction, qui donne le carbonate double, puis, très rapidement, il se change en cristaux plus gros, et plus colorés en vert de carbonate double. D'ailleurs, on peut suivre au microscope l'apparition et le développement des gros prismes de $\text{CO}^3\text{Ni}.\text{CO}^3\text{KH}.4\text{H}^2\text{O}$.

L'identité des formes cristallines entre les carbonates de nickel et de magnésium permet de conjecturer qu'ils ont des formules analogues. Mais cette identité est établie incontestablement par l'analyse dont voici les résultats :

Carbonate simple. — Ce sel a été dosé à l'état de sul-

fate SO^1Ni . 326^{mg} de matière, préalablement desséchée à froid sur du papier filtre, ont été prélevés pour l'analyse. Ils ont été attaqués par de l'acide sulfurique étendu dans un creuset de platine et, après avoir chassé l'excès d'eau et d'acide avec les précautions habituelles, le sulfate de nickel formé a été porté au rouge faible pour le rendre anhydre sans le décomposer. Comme contrôle, pour voir s'il n'y avait pas eu une légère décomposition du sulfate avec formation de NiO , j'ai mis de l'eau dans le creuset après avoir effectué les pesées de dosage : le sel s'est dissous intégralement.

Trouvé en NiO .	Calculé pour $\text{CO}^3\text{Ni}.3\text{H}^2\text{O}$.
43,1 pour 100	43,3 pour 100

Carbonate double. — Le dosage a été fait à l'état de sulfate avec les mêmes précautions que pour le carbonate double. Après attaque par l'acide sulfurique, il reste dans le creuset un mélange de sulfate de potassium et de sulfate de nickel qui est porté au rouge sombre pour chasser l'excès d'eau et d'acide. On s'assure qu'il n'y a pas eu de décomposition des carbonates de la même manière que dans le cas du carbonate simple.

812^{mg} de matière ont donné 677^{mg},5 de sulfates, ce qui correspond à 83,16 pour 100 de sulfates.

Le calcul donne 83,4 pour 100 pour $\text{CO}^3\text{Ni}.\text{CO}^3\text{KH}.4\text{H}^2\text{O}$.

D'après ces chiffres d'analyse, il est certain que le bicarbonate de potassium donne les mêmes carbonates avec les sels solubles de Ni qu'avec ceux de magnésium.

Étude de la préparation des deux carbonates par l'emploi du triangle équilatéral.

Nous venons de constater que le bicarbonate de potassium peut donner deux sortes de carbonates avec les

sels solubles de nickel par simple variation de sa concentration dans le mélange générateur à température et à pression constante.

On peut donc appliquer à l'étude de cette préparation la méthode fondée sur l'emploi du triangle équilatéral, qui a été développée à propos de la préparation des deux carbonates de magnésium. Nous tracerons successivement les divers domaines qu'il y a lieu de considérer dans ce triangle, en nous plaçant dans l'hypothèse où le chlorure de nickel serait employé pour cette double décomposition.

1° *Tracé de la zone active et de la zone inactive.* — Par les mêmes considérations qui ont été développées à propos des sels de magnésium, on prouverait que cette frontière

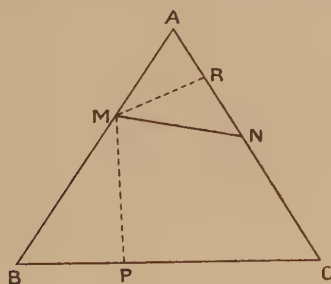


Fig.

est une ligne droite (*fig. 47*). Elle coupe le côté AB en un point M déterminé par la relation $\frac{MP}{MR} = \frac{1}{C}$ où C est le coefficient de solubilité, 0,25, du bicarbonate de potassium (cas extrême où le poids du sel de nickel en solution serait nul). Ce point M occupe la même position que dans le cas des sels de magnésium.

On verrait de même que la frontière coupe le côté AC en un point N qui divise cette droite en deux segments CN

et NA, qui sont dans le rapport de 1 à 27, soit approximativement de 1 à 4 à la température de 15° sous la pression ordinaire (cas extrême où le poids de $\text{CO}^3 \text{KH}$ en solution serait nul). Le point N est donc au quart du côté AC à partir du sommet A.

2° *Détermination de la ligne frontière entre le domaine de formation du carbonate double et du carbonate simple.* — Cette détermination a été faite par la même méthode que pour le cas du magnésium (voir p. 63 et suiv.). Voici les résultats expérimentaux :

Chaque expérience comporte les indications suivantes :

1° Les poids absolus de chacun des composants $\text{CO}^3 \text{KH}$ et Ni Cl^2 ;

2° Le pourcentage de chacun d'eux dans le système;

3° Le carbonate formé : carbonate double ou carbonate simple.

Poids absolu.			Résultats.	Pourcentages.		
$\text{CO}^3 \text{KH}$.	Ni Cl^2 .	$\text{H}^2 \text{O}$.		$\text{CO}^3 \text{KH}$.	$\text{H}^2 \text{O}$.	Ni Cl^2 .
^g 0,65	^g 1	^g 65	Carbonate simple	pour 100. 1,0	pour 100. 97,5	pour 100. 1,5
1,3	2	69	»	1,8	95,4	2,8
1,9	3	75	Carbonate double	2,1	94,2	3,7
0,65	6	68	Carbonate simple	0,8	91,2	8,0
1,3	6	74	Carbonate double	1,7	91,0	7,4
1,9	6	76	»	2,2	90,7	7,1

La ligne frontière passe entre les points figuratifs de deux mélanges donnant l'un du carbonate double, l'autre du carbonate simple. Par une interpolation légitime, on peut prendre, pour point de la ligne frontière, le point figuratif d'un système, dont la composition serait donnée par la moyenne des compositions de ces deux mélanges voisins. On aurait ainsi à cette température les deux

systèmes :

CO ² KH.	Moyenne.	Ni Cl ² .	Moyenne.	H ² O.	Moyenne.
1,8	} 1,95	2,8	} 3,25	94,4	} 94,8
2,1		3,7		94,2	
1,7	} 1,95	7,4	} 7,25	91,0	} 90,8
2,2		7,1		90,2	

En examinant ces résultats, on voit : 1^o que la ligne frontière est une droite parallèle au côté AC menée par un point situé à deux unités de longueur de ce côté, et 2^o que la frontière des deux carbonates ne dépend que de la concentration du bicarbonate de potassium à l'exclusion de celle du Ni Cl², ce qui est conforme à la théorie.

A 14°. — Résultats expérimentaux.

Poids absolus.			Résultats.	Pourcentages.		
CO ² KH.	Ni Cl ² .	H ² O.		CO ² KH.	Ni Cl ² .	H ² O.
g	g	g		pour 100.	pour 100.	pour 100.
1	2	110	Carbonate simple	0,8	1,8	97,4
3	2	125	»	2,2	1,5	96,3
4	2	132	Carbonate double	2,9	1,4	95,7
2	5	110	Carbonate simple	1,7	4,2	94,0
3	5	115	»	2,2	4,0	93,8
4	5	121	Carbonate double	3,0	3,8	93,2
1	19	95	Carbonate simple	0,9	18,0	81,0
2	19	102	»	1,6	15,4	83,0
3	19	118	»	2,0	14,0	82,8
4	19	120	Carbonate double	2,8	14,0	84,7

Voici les mélanges voisins qui donnent des carbonates différents et la composition moyenne à laquelle ils conduisent pour les mélanges situés sur la ligne frontière :

CO ² KH.	Moyenne.	Ni Cl ² .	Moyenne.	H ² O.	Moyenne.
	pour 100.		pour 100.		pour 100.
2,2	} 2,6	4,0	} 3,9	93,8	} 93,5
3,0		3,8		93,2	
2,0	} 2,4	14,0	} 13,6	83,8	} 83,9
2,8		13,3		84,0	
2,2	} 2,55	1,5	} 1,45	96,3	} 94,0
2,9		1,4		95,7	

Ainsi, comme à 80°, la frontière des deux carbonates est indépendante de la proportion de Ni Cl^2 dans le mélange; elle ne dépend que de la concentration du bicarbonate de potassium dans le mélange des solutions génératrices.

La ligne frontière, entre le domaine de formation de $\text{CO}^3\text{Ni}.3\text{H}^2\text{O}$ et celui de formation du carbonate double, est une droite, parallèle au côté AC et menée par la concentration 2,5 pour 100 (fig. 48).

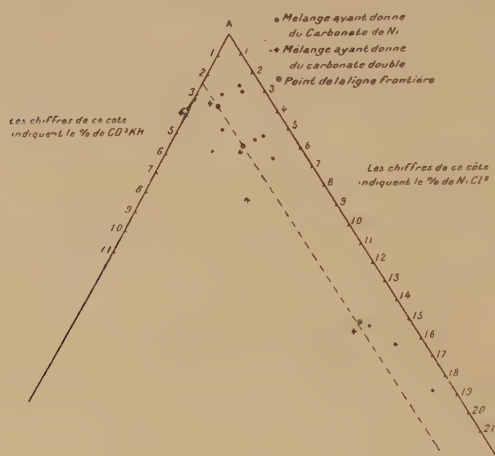


Fig. 48.

Ces résultats sont absolument les mêmes que ceux trouvés pour le magnésium, seule la position de la ligne frontière est différente.

3° Détermination des deux régions du carbonate double.

— Dans le domaine du carbonate double, il y a deux régions : une dont les points correspondent à des mélanges donnant du carbonate double pur, et une autre où se trouvent les points figuratifs des mélanges donnant du carbonate double impur; dans ce dernier cas, le mélange donne d'abord du carbonate double, puis, vers la fin de la réaction, du carbonate simple, c'est-à-dire au total du

carbonate double impur. J'ai établi, à propos du magnésium, que ces deux régions étaient limitées par deux droites issues du point cardinal et aboutissant aux points d'intersection de la ligne frontière des deux domaines avec les côtés du triangles équilatéral (*voir* p. 103).

La position du point cardinal est déterminée par ses coordonnées, qu'on peut calculer par les formules générales établies antérieurement à propos du magnésium. Voici la valeur de ces coordonnées :

Je rappelle que u_c désigne la distance du point cardinal au côté AB,

» v_c » » AC,

» y_c » » BC,

$$u_c = \frac{\text{NiCl}^2}{3\text{CO}^3\text{KH} + \text{NiCl}^2 + 3\text{H}^2\text{O}} h = \frac{129,60}{483,98} \times 100 = 26,78,$$

$$v_c = \frac{3\text{CO}^3\text{KH}}{3\text{CO}^3\text{KH} + \text{NiCl}^2 + 3\text{H}^2\text{O}} h = \frac{300,33}{483,98} \times 100 = 62,05,$$

$$y_c = \frac{3\text{H}^2\text{O}}{3\text{CO}^3\text{KH} + \text{NiCl}^2 + 3\text{H}^2\text{O}} h = \frac{54,05}{483,98} \times 100 = 11,17.$$

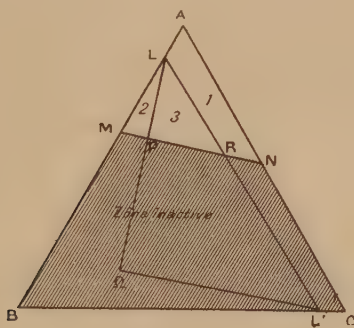


Fig. 49.

Comme pour le magnésium, on voit que c'est le pourcentage du bicarbonate de potassium qui règle la formation de l'un ou de l'autre carbonate, et que c'est de la proportion du sel de nickel que dépend la pureté ou l'impureté du carbonate double.

**Les équilibres entre les solutions de bicarbonate de potassium
et les deux carbonates de nickel.**

Sainte-Claire Deville a montré que le carbonate double de nickel est décomposé par l'eau, comme le carbonate correspondant de magnésium. Il n'a pas établi qu'inversement le carbonate simple, $\text{CO}^3 \text{Ni} \cdot 3 \text{H}^2 \text{O}$, se combine avec le bicarbonate de potassium pour donner le carbonate double. Mais il est facile de le constater. Pour cela il suffit de se reporter à ce qui a été dit ci-dessus : que la formation du carbonate double est toujours précédée d'une précipitation de carbonate simple, dont la combinaison avec le $\text{CO}^3 \text{KH}$ en solution forme $\text{CO}^3 \text{Ni} \cdot \text{CO}^3 \text{KH} \cdot 4 \text{H}^2 \text{O}$.

On est donc encore en présence d'une réaction renversible, et l'étude de la nature des équilibres auxquels elle donne lieu s'impose ici, comme pour le carbonate de magnésium, pour rechercher si cette réaction renversible est en même temps réversible.

Pour aborder ces recherches, il n'existe aucune donnée antérieure permettant de fixer, même approximativement, la composition des mélanges à mettre en expérience. J'ai employé une méthode que j'appelle *méthode des mélanges indéterminés*. Elle consiste à former des mélanges capables de donner lieu, les uns à une combinaison de $\text{CO}^3 \text{Ni} \cdot 3 \text{H}^2 \text{O}$ et de $\text{CO}^3 \text{KH}$, les autres à une décomposition du carbonate double par l'eau. Ces mélanges seront donc formés de carbonate double et de carbonate simple, tous deux en contact avec une solution de bicarbonate de potassium. Ils ne différeront entre eux que par la proportion de bicarbonate de potassium dans chacun d'eux. Or, on sait d'autre part que les systèmes où se produira la combinaison de $\text{CO}^3 \text{Ni} \cdot 3 \text{H}^2 \text{O}$ et de $\text{CO}^3 \text{KH}$, comme les systèmes où se produira la décomposition du carbonate double, sont des systèmes bivariants. Par conséquent,

ces divers systèmes devront parvenir à un état final d'équilibre, où la composition de la phase liquide sera pleinement déterminée. Rien n'indique, *a priori*, que cette détermination doive être unique et que la composition finale de la liqueur doive être la même pour les systèmes qui évoluent dans le sens d'une combinaison et pour ceux qui évoluent dans le sens d'une décomposition : c'est à l'expérience seule de trancher ce dernier point.

Quoi qu'il en soit, il y aura donc des mélanges où la concentration initiale du bicarbonate de potassium sera supérieure à la valeur qu'elle aura au moment de l'équilibre : ces systèmes seront le siège d'une combinaison de $\text{CO}^3 \text{Ni} \cdot 3 \text{H}^2 \text{O}$ et de $\text{CO}^3 \text{KH}$. Pour d'autres mélanges, au contraire, la concentration initiale sera inférieure à la concentration à l'état d'équilibre; ils seront le siège d'une décomposition du carbonate double. Mais, en commençant des recherches sur cette concentration d'équilibre, dans l'ignorance absolue où nous sommes de la valeur, même approchée, de cette concentration, il est plus rationnel de composer des mélanges indéterminés, capables d'être le siège de décomposition ou de combinaison et de laisser les lois de l'équilibre chimique révéler les phénomènes dont ils sont capables. Il ne restera plus qu'à noter les résultats.

Ces recherches sont grandement simplifiées par l'étude précédente des équilibres auxquels on arrive dans le cas des sels de magnésium. Il suffit d'examiner ce qui se passe, sous pression constante, à deux températures différentes, pour savoir si la réaction réversible aboutit à deux limites distinctes, ou bien à une seule limite, pour savoir, par conséquent, si la réaction est la même que celle des sels de magnésium, ou bien si elle est différente.

Toutes ces recherches ont été conduites de la même manière que celles pour les sels de magnésium [voir ce qui a été dit sur ce sujet, p. 146 et suivantes (III^e Partie)].

RESULTATS.

A la température de 0°. — Quatre mélanges ont été mis en expérience à cette température. Tous renfermaient 10^g de carbonate double et 10^g de carbonate simple, dans 250^{cm}³ d'une solution de CO³ KH, dont la concentration était :

	Pour 100.
Pour le mélange n° 1....	3
Pour le mélange n° 2....	2,4
Pour le mélange n° 3....	1,5
Pour le mélange n° 4....	0

Pendant neuf mois, ils ont été agités et titrés périodiquement. Après ce temps, voici quelles étaient les concentrations de CO³ KH :

	Pour 100.
Pour le mélange n° 1....	3,2
Pour le mélange n° 2....	2,5
Pour le mélange n° 3....	1,5
Pour le mélange n° 4....	0,1

La petite élévation du titre alcalimétrique, 0,1 pour 100, provient de la très faible solubilité de CO³ Ni.3 H² O dans l'eau. Il faut conclure de l'invariabilité de la concentration du bicarbonate, qu'à la température de 0°, ni le carbonate double n'est décomposé par l'eau, ni le carbonate simple ne se combine avec CO³ KH. Cette température est inférieure à la température de réaction de ces systèmes.

A la température de 8°. — Quatre mélanges ont été mis en expérience à cette température. Ils renfermaient tous 10^g de carbonate double et 10^g de carbonate simple, dans

250^{cm}³ d'une solution de CO³KH contenant :

	Pour 100.
Pour le mélange n° 1....	2,7
Pour le mélange n° 2....	2,3
Pour le mélange n° 3....	1,2
Pour le mélange n° 4....	0

Après 7 mois, pendant lesquels ils ont été agités journellement et titrés périodiquement, les concentrations de CO³HK étaient :

	Pour 100.
Pour le mélange n° 1....	1,7
Pour le mélange n° 2....	2
Pour le mélange n° 3....	1,8
Pour le mélange n° 4....	1,8

Ces résultats montrent :

1° Que les mélanges 1 et 2 ont été le siège d'une combinaison de CO³Ni.3H²O et de CO³KH, et que la limite de cette combinaison est atteinte lorsque la concentration de CO³KH dans la solution est de 1,85 pour 100;

2° Que dans les mélanges 3 et 4, il y a eu décomposition du carbonate double et que la limite de cette décomposition est atteinte lorsque la concentration de CO³KH dans la solution est de 1,8 pour 100.

A la température de 14°. — A cette température, trois mélanges ont été mis en expérience. Ils étaient formés de 10⁶ de carbonate double et 10⁶ de carbonate simple, dans 250^{cm}³ d'une solution de CO³KH, dont les concentrations différentes étaient :

	Pour 100.
Pour le mélange n° 1....	2,8
Pour le mélange n° 2....	2
Pour le mélange n° 3....	1

Après 10 mois, les concentrations étaient :

	Pour 100
Pour le mélange n° 1...	2,3
Pour le mélange n° 2...	2,5
Pour le mélange n° 3...	2,4

Ces chiffres montrent que le mélange n° 1 où il y a eu combinaison, et les mélanges n°s 2 et 3, où il y a eu décomposition, sont arrivés au même état final, c'est-à-dire à la même composition de la phase liquide.

CONCLUSIONS.

De ces recherches, on peut conclure que l'analogie entre l'action du bicarbonate de potassium sur les sels de magnésium et sur les sels de nickel est complète.

1° Même action avec les sels solubles de ces deux métaux, puisque, dans les deux cas, on obtient deux carbonates, carbonate double et carbonate simple, qui se correspondent exactement par leurs formules.

2° Même action sur les deux carbonates simples de magnésium et de nickel, puisque la réaction réversible qui se produit dans ce cas, combinaison du bicarbonate de potassium avec le carbonate simple, aboutit à la même limite que la transformation inverse, à savoir la décomposition du carbonate double par l'eau. Seulement, la valeur de cette limite, commune aux deux réactions inverses, est différente pour les sels de magnésium et pour les sels de nickel.

II. — SELS DE COBALT.

Lorsqu'on mélange une solution de bicarbonate de potassium et une solution d'un sel soluble de cobalt, il se forme un précipité léger à peine rose. Après quelque

temps, apparaissent des cristaux d'un joli sel couleur de corail, si, au début de la réaction, la concentration du bicarbonate de potassium dans le mélange était assez élevée. Tout ceci est analogue à ce qui se produit avec les sels de magnésium et de nickel. Comme particularité de cette réaction, on peut noter qu'elle est plus vive qu'avec les sels des deux autres métaux. Il faut avoir soin de ne pas trop remplir le cristalliseur dans lequel on opère, parce que le boursoufflement produit par le dégagement du gaz carbonique fait déborder le mélange.

Le carbonate en gros cristaux se dépose rapidement : il a la même forme cristalline que les carbonates de magnésium et de nickel. La précipitation du carbonate léger est très longue et se fait surtout par la surface : ce carbonate est amorphe aux forts grossissements du microscope, ce qui est une première différence avec les carbonates simples de magnésium et de nickel.

Le carbonate double a été dosé par précipitation à l'état de phosphate ammoniaco-cobaltique, et transformation à l'état de pyrophosphate de cobalt :

Analyse I. — Matière 362^{mg}, pyrophosphate 182^{mg}.

Trouvé en CoO : 25,82 pour 100.

Calculé pour $\text{CO}^3\text{Co}.\text{CO}^3\text{KH}.4\text{H}^2\text{O}$: 25,77 pour 100.

Analyse II. — Matière 467^{mg}; trouvé en CoO : 26,1 pour 100.

Les dosages à l'état de sulfate, avec les mêmes précautions qui ont été dites à propos du dosage des carbonates de nickel, ont donné des résultats parfaitement concordants.

		Trouvé.	Calculé.
Matière	555 ^{mg}		
Sulfates	496	89,8 pour 100	89,5 pour 100
Matière	427		
Sulfates	380	89,1 »	» »

Ce carbonate est donc bien analogue aux carbonates doubles de magnésium et de nickel.

Le carbonate léger a été analysé par transformation en sulfate, comme le carbonate de nickel. Auparavant, j'ai constaté qu'il ne contient pas de potassium, à l'aide du chlorure de platine, après l'avoir transformé en chlorure : je n'ai pas obtenu de précipité de chlorure double de platine et de potassium en présence d'alcool.

Le cobalt a été dosé à l'état de sulfate en prenant les précautions habituelles, c'est-à-dire en m'assurant que la chaleur n'avait pas décomposé le sulfate de cobalt, quand il a été chauffé pour chasser l'excès d'acide et le rendre anhydre, et mis en liberté un peu de Co O . Pour cela, j'ai constaté que le sel, après dessiccation, était complètement soluble dans l'eau.

Analyse I. — 424^{mg} de matière bien desséchée entre du papier à filtrer ont été transformés en sulfate et ont donné 463^{mg} de sulfate, c'est-à-dire 106,2 ou 52,9 pour 100 de Co O .

Analyse II. — Matière $264^{\text{mg}}, 5$, sulfate 289^{mg} , c'est-à-dire 109,2 pour 100 de sulfate ou 52,95 pour 100 de Co O .

Analyse III. — Matière 505^{mg} , sulfate 559^{mg} , c'est-à-dire 108,5 pour 100 de sulfate ou 52,4 pour 100 en Co O .

En résumé, ce carbonate donne à l'analyse en Co O :

Trouvé en Co O .	
52,9 pour 100	52,95 pour 100
52,4 »	52,4 »

Comme, dans les mêmes conditions, le carbonate simple de nickel ne donne que 43,3 pour 100 de Ni O , on voit que ce carbonate diffère des carbonates de magnésium et de nickel avec lesquels on aurait pu le croire analogue. D'après les chiffres d'analyse, ce carbonate est un carbonate basique de formule $\text{CO}^3 \text{Co} . \text{Co O} . 5 \text{H}^2 \text{O}$: cette formule correspond à 52,8 pour 100 de Co O .

L'analogie entre les sels de cobalt et de nickel ne se retrouve donc pas pour les carbonates simples. Elle ne

se retrouve pas davantage dans l'action du bicarbonate de potassium sur les deux carbonates de cobalt. Je l'ai constaté par les expériences suivantes. Parallèlement aux mélanges de carbonates de nickel et de $\text{CO}^3 \text{KH}$, dont j'ai étudié les réactions ci-dessus, j'ai mis en expérimentation des mélanges de carbonates de cobalt et de $\text{CO}^3 \text{KH}$ de même composition aux mêmes températures. L'étude de ces mélanges m'a conduit aux deux conclusions suivantes :

1° Il n'y a pas de combinaison entre le bicarbonate de potassium et le carbonate basique de cobalt à ces températures (0° , 8° et 14°). En effet, dans aucun mélange, la concentration du bicarbonate de potassium n'a diminué, ce qui aurait indiqué une combinaison. Dans tous, au contraire, la concentration de $\text{CO}^3 \text{KH}$ s'est élevée, ce qui provient de la décomposition du carbonate double du mélange.

2° Il n'y a pas de limite de décomposition, car l'augmentation de la concentration du bicarbonate de potassium s'est faite d'une manière quelconque, sans qu'il y ait apparence que cette concentration tende vers une limite déterminée. Voici les valeurs trouvées pour ces concentrations :

A 0° après 9 mois.....	4,9 pour 100	
»	3,7	»
»	2,6	»
14° après 7 mois.....	3,0	»
»	3,4	»
»	2,2	»

CONCLUSIONS.

Les résultats acquis au cours de ces recherches sont les suivantes :

I. J'ai substitué aux données anciennes, que j'ai démontrées erronées, les conditions exactes à remplir pour préparer le carbonate simple de magnésium $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$ et le carbonate double $\text{CO}^3\text{Mg}.\text{CO}^3\text{KH}.4\text{H}^2\text{O}$. Ce résultat a une importance particulière pour le $\text{CO}^3\text{Mg}.3\text{H}^2\text{O}$, car elle met fin à cette anomalie que présentait l'histoire du magnésium de n'avoir pas de préparation exacte et sûre pour son carbonate normal ⁽¹⁾.

II. J'ai montré, contrairement aux résultats d'Engel, que l'action du bicarbonate de potassium sur le carbonate trihydraté de magnésium et l'action inverse de l'eau sur le carbonate double forment un système réversible dans tout l'intervalle de température compatible avec son existence. Ce système rentre donc parfaitement dans la Thermodynamique classique, d'où les résultats antérieurs l'avaient exclu ⁽²⁾.

III. J'ai montré que l'action du bicarbonate de potassium sur les sels de nickel était la même que sur les sels de magnésium, à un double point de vue : 1^o pour l'action sur les sels solubles qui donnent des carbonates simples et doubles de formule analogue; 2^o pour les équilibres qui s'établissent entre les solutions de bicarbonate et les deux carbonates. La combinaison ou la décomposition qui se produisent aboutissent à la même limite d'équilibre pour la même température sous la même pression.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 1^{er} mars 1911.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 21 décembre 1910.

IV. J'ai montré que, dans ces conditions, les sels de cobalt se différencient nettement des sels de nickel, en ce qu'ils donnent un carbonate basique au lieu du carbonate simple, et en ce que le carbonate double est décomposé par l'eau, sans qu'on observe une limite de décomposition à chaque température.

Je puis ajouter que j'ai donné un ^{nouvel usage} ~~nouveau dosage~~ chimique du triangle équilatéral imaginé par W. Gibbs. Jusqu'alors, il n'avait servi qu'à représenter graphiquement avec commodité quelques résultats. Par la combinaison de l'analyse mathématique et de la représentation géométrique, j'en ai tiré une véritable méthode applicable à l'étude de tous les systèmes chimiques ternaires et, en particulier, à toutes les dissociations des sels par l'eau. Dans tous ces cas, la méthode de recherche et les calculs à effectuer pourront être calqués sur ceux que j'ai donnés pour les sels de magnésium.

(Laboratoire de M. Barbier, Professeur de Chimie générale, Faculté des Sciences de Lyon.)



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Fusion.

Lu et accepté,

Les membres du Jury :

BARBIER,

LOCQUIN,

THOVERT.

Vu et approuvé :

Lyon, le 31 octobre 1911.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 31 octobre 1911.

LE RECTEUR, PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,
P. JOUBIN.

48510 PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Grands-Augustins, 55.
